SEIFEN UND EIWEISSSTOFFE

IHRE KOLLOIDCHEMISCHE BEDEUTUNG FÜR DIE WISSENSCHAFT UND PRAXIS

VON

DR. MARTIN H. FISCHER

PROFESSOR DER PHYSIOLOGIE DER UNIVERSITÄT CINCINNATI

UNTER MITARBEIT VON

GEORGE D. MC LAUGHLIN UND MARIAN O. HOOKER

CINCINNATI

AUTORISIERTE DEUTSCHE AUSGABE

VON

DR. JOHANN MATULA

PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITAT WIEN

MIT 37 KUNSTDRUCKTAFELN UND ZAHLREICHEN TEXTFIGUREN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1922

H. C. M.
in Bewunderung und Dankbarkeit

gewidmet

"... thou thyself, a watery, pulpy, slobbery freshman and new-comer in this Planet, sattest muling and puking in thy nurse's arms; sucking thy coral, and looking forth into the world in the blankest manner, what hadst thou been without thy blankets and bibs, and other nameless hulls?"

Thomas Carlyle

VORWORT

Die in den vorliegenden Seiten mitgeteilten Untersuchungen an Seifen wurden ursprünglich zur Klärung rein biologischer Fragen ausgeführt. Der Umstand, daß sehr verschiedene theoretische und praktische Probleme der normalen pflanzlichen und tierischen Physiologie, sowie der Therapie im wesentlichen kolloidchemische Probleme (insbesonders Probleme der Kolloidchemie der Eiweißkörper) sind, legte immer eindringlicher die Notwendigkeit eines besseren Verständnisses der Natur der wichtigsten kolloidchemischen Aenderungen selbst nahe. Die Eiweißkörper, als Ketten sehr verschiedener Aminosäuren bieten eine derartige unermeßliche Möglichkeit von Variabeln, daß jeder direkte Versuch einer Analyse ihres kolloidchemischen Verhaltens mit bedeutenden Schwierigkeiten rechnen muß. Wir wendeten daher unsere Aufmerksamkeit den Seifen zu, die eine viel beschränktere und kontrollierbare Anzahl rein chemischer Variabeln darbieten und überdies in ihrem sogenannten kolloidchemischen Verhalten sehr den Proteinen ähneln. Von diesem sicheren Boden aus war es dann möglich das viel unsicherere Gebiet der Eiweißkörper zu betreten, und einiges über die Bedeutung unserer zahlreichen Schlußfolgerungen für das biologische Verhalten lebender Zellen unter normalen und pathologischen Umständen ist in den folgenden Seiten mitgeteilt.

Die Abfassung dieses Bandes ist im weiten Maße das Ergebnis äußerer Umstände. Obgleich mein Hauptinteresse auf biologischem und medizinischem Gebiete liegt, wurde ich oft von Freunden ersucht, über die in diesem Buche und anderen meiner Bücher enthaltenen Dinge in ihren, verschiedenen Zweigen der reinen und angewandten Chemie dienenden, Gesellschaften zu sprechen. Dies hat mich ermutigt, den Inhalt dieser vor ihnen gehaltenen Vorträge, in welchen sie Beziehungen zu den Gebieten ihrer eigenen wissenschaftlichen und praktischen Bemühungen zu erblicken glaubten, in diesem Bande niederzulegen.

Zu tiefem Dank bin ich verpflichtet Miß Doris Wulff für ihre Bemühungen um das Manuskript, Herrn Joseph B. Homan für seine Feder- und Tuschzeichnungen, Herrn Joseph Kupka für seine Photographien und die unermüdliche Hingabe an die Forderungen des Tages.

Martin H. Fischer

Eichberg-Laboratorium für Physiologie
an der Universität in Cincinnati,
24. November 1920.

Die Kolloidch[illegible]zeugung.

III. TEIL.

Ueber die Analogien in der Kolloidchemie der Seifen, der Eiweißderivate und der Gewebe.

IV. TEIL.

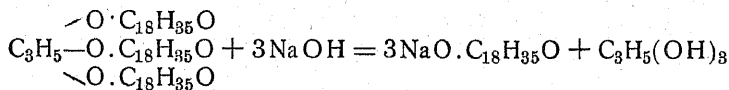
Anhang.

I. Die Herstellung der Seifen.

1. Einführung.

Es ist wohl überflüssig, über die große Bedeutung der Seifen viel Worte zu verlieren, insbesondere, wenn wir darunter alle jene Verbindungen verstehen, die beim Zusammentritt einer metallischen Base (Ammonium miteingeschlossen) mit einem Fettsäureradikal gebildet werden. Nicht allein, daß wir das Entstehen und Verschwinden verschiedener Seifen unter mannigfachen Umständen in Tier- und Pflanzenzellen beobachten können, nicht nur, daß sie in jeder Beziehung das Interesse des wissenschaftlichen und praktischen Chemikers fesseln, stehen sie überdies mit den ästhetischen Bedürfnissen unseres täglichen Lebens vielfach in enger Beziehung, von der Reinigung unserer Kleider angefangen bis hinauf zu den schönen Künsten!

Die Herstellung der Seifen, selbst im Großbetrieb der modernen Fabriken, geschieht auch heutigen Tages noch in wesentlich gleicher Weise wie im bescheidenen Hausbetrieb unserer Vorfahren: „Fette" und „Oele" werden mit irgend einem Aetzalkali in Kesseln gemischt und gekocht. Die gegenwärtige Ansicht über diesen Vorgang kann auf Chevreul zurückgeführt werden, der im Jahre 1815 zeigte, daß Fette und Oele, gleichgültig ob pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, als Verbindungen von Fettsäuren mit einem Alkohol, und zwar vornehmlich mit dem dreiwertigen Alkohol-Glyzerin, also mit anderen Worten als Fettsäureester anzusehen sind. Werden diese Ester mit einem Alkali behandelt, so erfolgt eine Spaltung des Fettes, einerseits in die in ihm vorkommenden Fettsäuren, welche sich mit dem Metallradikal unter Bildung der entsprechenden Seifen vereinigen und anderseits in den Alkohol (Glyzerin), also z. B.:

$$C_3H_5\begin{cases} O \cdot C_{18}H_{35}O \\ O \cdot C_{18}H_{35}O \\ O \cdot C_{18}H_{35}O \end{cases} + 3\,NaOH = 3\,NaO \cdot C_{18}H_{35}O + C_3H_5(OH)_3$$

Glyzerylstearat + Natriumhydroxyd = Natriumstearat + Glyzerin.

Für unsere Zwecke ist es vor allem wichtig, auf die Variabeln der das Reaktionsgemisch zusammensetzenden Elemente zu achten. Da ist zunächst das Fett. Obgleich alle Fette Ester sind, können sie doch in physikalischer Hinsicht sehr ungleichartig erscheinen;

wir finden alle Uebergänge vom flüssigen bis zum festen Aggregatzustand vor: von leichtbeweglichen, wasserähnlichen Flüssigkeiten gelangen wir über dickflüssige Oele zu festen Körpern, die wie manche „Wachse“, kaum mit dem Hammer zerschlagen werden können. Aber auch in chemischer Hinsicht können die Fette, sowohl was die Fettsäure, als was den Alkoholbestandteil anlangt, große Unterschiede zeigen. Selbst bei Ausschluß der theoretisch möglichen Extreme finden wir am Beginn der Reihe der Fettsäuren solche mit sechs Kohlenstoffatomen im Molekül, am anderen Ende aber solche mit zwei Dutzend Kohlenstoffatomen. Der in Fetten vorkommende Alkohol ist wohl meistens Glyzerin, aber dieses kann auch durch einen zwei- oder einwertigen Alkohol ersetzt werden.

Die zweite Variable betrifft das verwendete Hydroxyd. Da die gewöhnlicheren Handelsseifen Natronseifen sind, wird als Alkali auch meistens Natriumhydroxyd verwendet. In der „Schmierseifen“-Fabrikation wird Kaliumhydroxyd verwendet, da die Schmierseifen Kaliseifen sind.

Direkt oder indirekt sind aber auch andere Hydroxyde oder Basen von wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung. Wohl kommen für die Herstellung der gewöhnlichen Waschseifen in erster Linie Natrium, Kalium und Ammonium in Betracht, aber die weite Verbreitung von Kalzium- und Magnesiumverbindungen in verschiedenen Wässern machen die Kenntnis der Eigenschaften der Seifen jener Metalle notwendig, besonders wenn bei der Fabrikation ein „hartes“ Wasser verwendet wird. Die Bedeutung der Schwermetalle, wie Zink und Blei wird klar, wenn wir bedenken, daß Zinkstearat als Streupulver bei Hautaffektionen verwendet wird und daß die plastischen Eigenschaften der Bleipflaster und verschiedener Malerfarben auf die Anwesenheit oder Bildung von Bleiseifen in diesen Mischungen zurückzuführen ist.

Eine dritte Variable bildet das Wasser. Es ist nötig, sich immer gegenwärtig zu halten, daß die Herstellung der Seifen in Anwesenheit einer verhältnismäßig nur geringen Wassermenge erfolgt, d. h. die Seifenbildung verläuft in einem hochkonzentrierten Reaktionsgemisch. Auch die Gegenwart des beim Herstellungsprozeß sich abspaltenden Alkohols (Glyzerin) ist nicht bedeutungslos. Schließlich ist als letzte Variable beim gewöhnlichen Fabrikationsprozeß noch die Temperatur zu erwähnen. Viele Seifen können bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt werden (Kaltprozeß), in den meisten Fällen jedoch „siedet“ man die Seifen.

Der sog. Twitchell-Prozeß unterscheidet sich von dem oben angeführten nur dadurch, daß an Stelle der neutralen Fette (d. h. der Glyzeride oder Ester) die freien Fettsäuren verwendet werden. Die ursprünglichen Fette werden dabei zunächst in die Fettsäuren und in Glyzerin zerlegt und die abgeschiedenen Fettsäuren allein in den Seifenkessel gebracht. Nach Zusatz der angemessenen Menge von Natriumhydroxyd ist die Seife fertig. Die Variabeln in diesem Reaktionsgemisch sind aber in chemischer und physikalischer Hinsicht mit den oben aufgezählten im Grunde identisch, mit der einzigen Ausnahme, daß das Glyzerin fehlt.

Die Umwandlung eines Neutralfettes (oder einer Fettsäure) in Seife erfordert Zeit. Wenn jedoch die Reaktion abgelaufen ist und keines der verwendeten Ingredienzien im Ueberschuß vorhanden war, so ist klar, daß die schließlich im Seifenkessel vorhandene Mischung nur aus Wasser, Alkohol (Glyzerin) und Seife bestehen kann. Die Seife muß nun erstens in Hinsicht auf die Fettsäuren und zweitens in Hinsicht auf das basische Radikal oder die Radikale, welche sie enthält, untersucht werden.

Dieser Fundamentalprozeß der Seifenfabrikation wird jedoch durch einen weiteren Vorgang kompliziert, durch welchen eine neue Variable eingeführt wird, die der speziellen Analyse bedarf. Dies ist der „Aussalzungsprozeß“. Bei der Herstellung der gewöhnlichen Waschseifen wird das mit Alkali versetzte Fett bzw. die Fettsäure so lange gekocht, bis angenommen werden kann, daß die Seifenbildung beendet ist. Hierauf wird entweder ein großer Ueberschuß von Alkali (Natriumhydroxyd) oder häufiger ein Neutralsalz zugesetzt. Meist wird zu diesem Zweck Kochsalz in den Seifenkessel geschüttet. Der Ueberschuß an Alkali oder die Anwesenheit von Kochsalz macht, wie man sich ausdrückt, die Seife in der Lauge „unlöslich“, weshalb sie sich ausscheidet und an der Oberfläche der siedenden Seifenmischung schwimmt. Bei der fabrikmäßigen Herstellung wird diese oberflächliche Schicht (die eine gewisse Menge von Wasser, überschüssigem Alkali oder Salz, sowie, falls nicht das Twitchell-Verfahren angewendet wurde, auch etwas Glyzerin enthält) von ihrer Lauge getrennt, abgekühlt und nach einigen unwesentlichen Manipulationen in Stücke geformt, die in den Handel kommen.

2. Die Seifenbereitung als kolloid-chemisches Problem.

Die Fettsäuren der technischen und theoretischen Chemie.

Bis in die achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden die Seifen und ihre Herstellungsverfahren von einem rein „chemischen" Standpunkt aus betrachtet. Die Seifen wurden als gewöhnliche Salze angesehen, die in Wasser oder anderen Lösungsmitteln entweder „löslich" oder „unlöslich" waren. Im ersteren Falle wurde allgemein angenommen, daß die resultierende „Seifenlösung" den für echte Lösungen charakteristischen Gesetzen gehorche. Franz Hofmeister [1]) erkannte im Jahre 1888 die kolloide Natur der Seifen im allgemeinen und des Natriumoleates im besonderen und sah in ihnen Substanzen, an denen in geeigneter Weise die dehydratisierenden Wirkungen verschiedener Salze untersucht werden könnten. Die Anschauung, daß die Seifen „normale Elektrolyte" wären, deren Lösungen den Gesetzen des osmotischen Druckes gehorchten und sich in jeder Beziehung wie echte Lösungen verhielten, blieb jedoch noch bis in die neunziger Jahre vorherrschend, als F. Krafft [2]) und seine Mitarbeiter zeigten, daß die konzentrierten Seifenlösungen nicht die für echte Lösungen zu erwartenden Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen zeigten. Krafft und seine Schüler erklärten daher die konzentrierten Seifenlösungen als „kolloid". Die Entwicklung der kolloidchemischen Ansicht der Seifen erhielt eine weitere Förderung durch die Arbeiten F. Goldschmidts [3]) und seiner Schule und zahlreiche in der Folgezeit nun erschienenen Arbeiten von J. Leimdörfer [4]), F. Botazzi [5]), C. Victorow und W. Bachmann [6]) stellten endgültig die Tatsache fest, daß die Seifen in jenen Konzentrationen, die uns bei dem gewöhnlichen Verfahren ihrer fabriksmäßigen Herstellung begegnen, typische kolloide Systeme sind.

Die Beziehung zwischen den älteren physiko-chemischen Anschauungen, nach welchem sich die Seifen unter gewissen Umständen wie „normale Elektrolyte" verhalten und der Behauptung der späteren

---

[1]) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **25**, 6 (1888).

[2]) F. Krafft u. Wiglow, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2573 (1895).

[3]) F. Goldschmidt, Koll.-Zeitschr. **2**, 193, 227 (1908); F. Goldschmidt u. L. Weißmann, Koll.-Zeitschr. **12**, 18 (1913).

[4]) J. Leimdörfer, Kolloidchem. Beih. **2**, 343 (1911).

[5]) F. Botazzi u. C. Victorow, Koll.-Zeitschr. **8**, 220 (1911), bloß im Referat vorgelegen.

[6]) W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912).

Beobachter, daß sie Kolloide seien, wird uns im weiteren Verlauf unserer Darlegungen klarer erscheinen. Da die meist betrachteten „Seifen" gemischte Seifen sind und die Eigenschaften solcher gemischter Systeme abhängig sind von der Natur der in diese gemischten Systeme eintretenden Seifen, ist es wohl am besten mit einer Untersuchung der physiko-chemischen Eigenschaften der reinen Seifen selbst zu beginnen.

Zu diesem Behufe erscheint es vorteilhaft, die Fettsäuren des technischen und theoretischen Chemikers zunächst einmal aufzuzählen, was in der folgenden, dem Buche von J. Lewkowitsch[1]) entnommenen Tabelle geschehen ist. Diejenigen Fettsäuren, denen in den folgenden Zeilen eine eingehende Betrachtung gewidmet ist, sind durch den Druck hervorgehoben.

Tabelle I

I. Säuren der $C_nH_{2n}O_2$-Reihe. Essigsäurereihe.

Essigsäure	$C_2H_4O_2$	*Margarinsäure*	$C_{17}H_{34}O_2$
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	*Stearinsäure*	$C_{18}H_{36}O_2$
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	*Arachinsäure*	$C_{20}H_{40}O_2$
Kapronsäure	$C_6H_{12}O_2$	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$
Kaprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	Lignozerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$
Kaprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	Carnaubasäure	$C_{24}H_{48}O_2$
Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	Pisangzerylsäure	$C_{24}H_{48}O_2$
Fikozerylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	*Cerotinsäure*	$C_{26}H_{52}O_2$
Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	Montansäure	$C_{28}H_{56}O_2$
Isozetinsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$
Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	Psyllostearylsäure	$C_{33}H_{66}O_2$

II. Säuren der $C_nH_{2n-2}O_2$-Reihe Akryl- oder Oelsäurereihe

Tiglinsäure	$C_5H_8O_2$	Rapinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Dodezylensäure	$C_{12}H_{22}O_2$	Petroselininsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Tetradezylensäure	$C_{14}H_{26}O_2$	Cheiranthinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Hypogäasäure	$C_{16}H_{30}O_2$	Leberthransäure	$C_{18}H_{34}O_2$
Physetoleinsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	Doeglinsäure	$C_{19}H_{36}O_2$
Palmitoleinsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	Jekoleinsäure	$C_{19}H_{36}O_2$
Lykopodinsäure	$C_{16}H_{30}O_2$	Gadoleinsäure	$C_{20}H_{38}O_2$
Oleinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	*Erukasäure*	$C_{22}H_{42}O_2$
Elaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Brassidinsäure	$C_{22}H_{42}O_2$
Isoleinsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Isoerukasäure	$C_{22}H_{42}O_2$

[1]) J. Lewkowitsch, Oils, Fats and Waxes, 5. ed., **1**, 111 (London 1913).

III. Säuren der $C_nH_{2n-4}O_2$-Reihe.

a) Säuren mit offener Kette.

α) Linolsäurereihe.

Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	Telfairinsäure	$C_{18}H_{32}O_2$
Milletölsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	Elaeomargarin-(Elaeostearin-)säure	$C_{18}H_{32}O_2$

β) Taririnsäurereihe

Taririnsäure	$C_{18}H_{32}O_2$		

b) Zyklische Säuren. Chaulmoogrinsäurereihe.

Hydnokarpinsäure	$C_{16}H_{28}O_2$	Chaulmoogrinsäure	$C_{18}H_{32}O_2$

IV. Säuren der $C_uH_{2n-6}O_2$-Reihe. Linolensäurereihe.

Linolensäuren	$C_{18}H_{30}O_2$	Jekorinsäure	$C_{18}H_{30}O_2$
Isolinolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$		

V. Säuren der $C_nH_{2n-8}O_2$-Reihe. Klupanodonsäurereihe.

Isansäure	$C_{14}H_{20}O_2$	Klupanodonsäure	$C_{18}H_{28}O_2$
Thorapinsäure	$C_{17}H_{26}O_2$	Arachidonsäure	$C_{20}H_{32}O_2$

VI. Säuren der $C_nH_{2n}O_3$-Reihe. Oxysäuren.

Sabininsäure	$C_{12}H_{24}O_3$	unbenannt	$C_{21}H_{42}O_3$
Juniperinsäure	$C_{16}H_{32}O_3$	Kokkerinsäure	$C_{31}H_{62}O_3$
Lanopalminsäure	$C_{16}H_{32}O_3$		

VII. Säuren der $C_nH_{2n-2}O_3$-Reihe. Rizinusölsäurereihe.

Rizinusölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	Rizininsäure	$C_{18}H_{34}O_3$
Isorizinusölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	Quittenölsäure	$C_{18}H_{34}O_3$
Rizinelaidinsäure	$C_{18}H_{34}O_3$		

VIII. Säuren der $C_nH_{2n}O_4$-Reihe. Dioxysäuren.

Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}O_4$	Lanozerinsäure	$C_{30}H_{60}O_4$

IX. Säuren der $C_nH_{2n-z}O_4$-Reihe. Zweibasische Säuren.

Heptadekamethylendikarbonsäure	$C_{19}H_{36}O_4$	Oktodekamethylendikarbonsäure	$C_{20}H_{38}O_4$
		Japansäure	$C_{21}H_{40}O_4$

Nach diesen Bemerkungen wollen wir uns sofort dem Wasseraufnahmevermögen verschiedener reiner Seifen zuwenden.

II. Das System Seife / Wasser.

1. Einführung.

Bei unseren Arbeiten über die Stabilisierung von Emulsionen [1]) (wobei wir zeigten, daß die Haltbarkeit einer Emulsion von Wasser und Oel hauptsächlich davon abhängt, daß das reine Wasser durch ein hydratisiertes Kolloid ersetzt wird) vermißten wir das Vorhandensein eingehenderer systematischer Zahlenangaben über das Hydratations- und Gelatinierungsvermögen verschiedener reiner Seifen. Wenn auch zahlreiche Untersuchungen [2]) über die Chemie und allgemeine Kolloidchemie der Seifen, sowie viele empirische Tatsachen bezüglich des Wassergehaltes verschiedener Handelssorten von Seifen vorliegen, so beziehen sich dieselben doch zum größten Teil auf Mischseifen, auf Seifen, die in alkoholischer Lösung hergestellt oder durch „Aussalzen" gewonnen wurden. Wie gezeigt werden soll, beeinflussen aber alle diese Umstände das Wasserbindungsvermögen der reinen Seifen, so daß wir genötigt waren, für unsere Zwecke reine Seifen herzustellen, bei welchen jene Faktoren eliminiert waren. Da die Werte, welche wir erhielten, nicht nur von chemischem und technischem Interesse sind, sondern die Grundlage für theoretische Betrachtungen über die Natur des lyophilen Kolloidzustandes, sowie für das Verhalten lebender Organismen bilden, die aus solchen Stoffen [3]) zusammengesetzt sind, wollen wir unsere eigenen Resultate im Detail anführen. Zuerst soll das aus reiner Seife und Wasser bestehende System besprochen werden.

---

[1]) Martin H. Fischer u. Marian O. Hooker, Science **43**, 486 (1916); Koll.-Zeitschr. **18**, 129 (1916); ebenda **18**, 242 (1916); Fats and Fatty Degeneration (New York 1917), 29.

[2]) Vgl. F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **25**, 6 (1888); F. Krafft u. H. Wiglow, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. **28**, 2573 (1895); F. Merklen, Études sur la constitution des savons du commerce (Marseille 1906); F. Goldschmidt, Koll.-Zeitschr. **2**, 193, 227 (1908); J. Leimdörfer, Kolloidchem. Beih. **2**, 343 (1911); F. Botazzi u. C. Victorow, Koll.-Zeitschr. **8**, 220 (1911), Referat; W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11**, 145 (1912); F. Goldschmidt u. L. Weißmann, Koll.-Zeitschr. **12**, 18 (1913); J. Lewkowitsch, Oils, Fats and Waxes, 5. ed., **3**, 299 (London 1915).

[3]) Vgl. S. 33; s. a. M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **48**, 143 (1918); M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 3. ed. (New York 1920).

2. Die Herstellung einiger reinen Seifen und das Gelatinierungsvermögen von Seife/Wasser-Systemen.

Wenn nicht anders angegeben, wurden alle unsere Seifen in genau der gleichen Weise hergestellt: eine bestimmte Gewichtsmenge der reinen Fettsäure (ein Mol) wurde mit der chemisch äquivalenten Menge des in der Volumseinheit (ein Liter) Wasser gelösten Hydroxydes, Oxydes oder Karbonats des gewünschten Metalls, neutralisiert und die Mischung solange am Wasserbade erhitzt, bis die Vereinigung der Säure mit der Base eine vollständige war. Es wurde besonders darauf geachtet, Wasserverluste beim Erhitzen zu vermeiden bzw. verloren gegangenes Wasser zu ersetzen. Unter diesen Bedingungen erhält man schließlich ein Produkt, in welchem auf eine Gewichtseinheit reiner Seife eine Gewichtseinheit Wasser kommt. Diese die Herstellungsgeschichte betreffende Einzelheit ist wohl vom „chemischen" Standpunkt von geringem Interesse; da aber die Seifen „Kolloide" sind, ist sie vom physikalischen Gesichtspunkte aus von höchster Bedeutung. Nach Herstellung unserer Seifen wurden die Reaktionsgemische auf 18° C abgekühlt und die Ausbeuten an Seife gewogen. Wurden die Gemische durchgehend gelatinös oder fest, so nahmen wir an, daß alles Wasser von der Seife „absorbiert" wurde[1]). Sowie das erste „freie" Wasser über der Seife zum Vorschein kam, wurde die theoretische Ausbeute an „trockener" Seife vom Gewicht der erhaltenen Seife abgezogen und die Differenz, welche die „absorbierte" Wassermenge darstellt, in Gewichtsprozenten, bezogen auf die Gewichtsmenge „trockener" Seife, ausgedrückt.

a) Seifen mit verschiedenen basischen Radikalen. Wir begannen unsere Versuche mit der Darstellung einer Reihe von Linolaten. Die verwendeten Methoden und die erhaltenen Ergebnisse sind aus Tabelle II zu ersehen. Die auffallenden Unterschiede im absoluten Wassergehalt der verschiedenen Seifen sind schon mit bloßem Auge sofort zu erkennen (Fig. 1, Taf. 1). Das verschiedene Wasserbindungsvermögen in einer Reihe von Oleaten und Stearaten geht aus den Tabellen III und IV und den zugehörigen Fig. 2 und 3 (Taf. 1) hervor. Die Darstellungsmethode war ebenfalls der beschriebenen analog. Ein Vergleich der erhaltenen Zahlen und Befunde mit den entsprechenden der Linolatreihe ist darum von Interesse, weil alle diese drei Fettsäuren,

---

1) In Wirklichkeit ist dies nicht der Fall, denn das, was wir tatsächlich bestimmten, ist der Gelatinierungspunkt. Wie dieser sich vom Hydratisierungs- (oder Solvatations-)Punkt unterscheidet, wird später klar werden (s. S. 41).

Tabelle II.

Gelatinierungsvermögen verschiedener Linolate mit Wasser.

Seife	Herstellungsweise	Theoretisches Gewicht der trockenen Seife (Molargewicht in g)	Gefundenes Gewicht nach Herstellung	Absorbierte Wassermenge	Wasserprozente bei 18 ^{0}C	Physikalischer Zustand bei 18 ^{0}C
Ammoniumlinolat	Durch Eingießen von warmer Normalammoniaklösung in warme Linolsäure	297	1297	1000	336	Hoch visköse, schwach getrübte gelbe Flüssigkeit
Kaliumlinolat	Durch Eingießen heißer Normalkalilauge in heiße Linolsäure	318	1318	1000	314	Hoch visköse, opaleszente gelbe Flüssigkeit
Natriumlinolat	Ebenso mit Normalnatronlauge	302	1302	1000	331	Hoch visköse, etwas getrübte gelbe Flüssigkeit
Magnesiumlinolat	Durch Eintragen von Magnesiumoxyd in heiße Linolsäure unter Zusatz von heißem Wasser	291	399	108	37	Gelbe, zähe Masse
Kalziumlinolat	Ebenso mit trockenem Kalziumhydroxyd	299	404	105	35	Weiße Flocken
Bariumlinolat	Ebenso mit trockenem Bariumoxyd	348	380	32	9	Trockene Flocken
Bleilinolat	Ebenso mit Bleiglätte	382	764	382 (?) *)	?	Zähe, gelbe Masse

*) Wegen der Möglichkeit einer Oxydation der Fettsäure ist diese Beobachtung nicht einwandfrei.

Tabelle III.

Gelatinierungsvermögen verschiedener Oleate mit Wasser.

Seife	Herstellung	Theoretisches Gewicht der trockenen Seife (Molargewicht in g)	Beobachtetes Gewicht nach Darstellung	Absorbierte Wassermenge	Wasserprozente bei 18 °C	Physikalischer Zustand bei 18 °C
Ammoniumoleat	*)	299	1299	1000	über 334,4	Klares, festes Gel
Kaliumoleat	*)	320	1320	1000	über 312,5	Klares, halbflüssiges Gel
Natriumoleat	*)	304	1304	1000	über 328,9	Klares, festes Gel
Lithiumoleat	Durch Eintragen von Lithiumkarbonat in heiße Oelsäure und Zusatz von heißem Wasser	288	1288	1000	über 347,2	Weißes, festes Gel
Magnesiumoleat	*)	293	510	217	74,0	Weiße, plastische Masse in „freiem" Wasser
Kalziumoleat	*)	301	380	79	26,2	Ebenso
Bariumoleat	Durch Eingießen heißer Normalbarytlauge in heiße Oelsäure	350	360	10	2,9	Gelbliche, teigige Masse in „freiem" Wasser
Bleioleat	*)	384	425	41	10,7	Ebenso
Quecksilberoleat	Durch Eintragen von gelbem Quecksilberoxyd in heiße Oelsäure und Zusatz von heißem Wasser	381	425	44	11,5	Ebenso

*) Die Herstellung erfolgte in gleicher Art wie bei den analogen Seifen der vorhergehenden Tabelle.

Tabelle IV.

Gelatinierungsvermögen verschiedener Stearate mit Wasser.

Seife	Darstellung	Theoretisches Gewicht der trockenen Seife (Molargewicht in g)	Beobachtetes Gewicht	Absorbierte Wassermenge	Wassergehalt bei 18° in Proz.	Physikalischer Zustand bei 18° C
Ammoniumstearat	In analoger Weise wie bei den Seifen der vorhergehenden Tabellen	301	1301	1000	über 332,2	Weiße, teigartige Masse
Kaliumstearat		322	1322	1000	über 310,5	Halbfeste, weiße Seife
Natriumstearat		306	1306	1000	über 326,8	Harte, weiße Seife
Magnesiumstearat		295	960	665	225,4	Etwas plastische kreidige Masse in „freiem" Wasser
Kalziumstearat		303	705	402	132,6	Weißes, trockenes, zerreibliches Pulver in „freiem" Wasser
Bariumstearat		352	587	235	66,8	Weiße Flocken in „freiem" Wasser
Bleistearat		386	730	344	89,1	Weiße, harte Flocken in „freiem" Wasser
Quecksilberstearat		383	865	482	125,8	Weiße Flocken in „freiem" Wasser

18 Kohlenstoffatome, aber eine verschiedene Zahl von Wasserstoffatomen besitzen, wie dies aus den nachstehenden empirischen Formeln hervorgeht:

Linolsäure	$C_{17}H_{31}COOH$
Oelsäure	$C_{17}H_{33}COOH$
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$

Aus den Tabellen V und VI und den Figuren 4 und 5 (Tafel 2) sind die Gelatinierungsfähigkeiten in einer Reihe von Palmitaten und Lauraten zu ersehen.

Diese fünf Versuchsreihen zeigen, daß unter den für das Wasserbindungsvermögen maßgebenden Faktoren die Natur des mit der Fettsäure in Verbindung getretenen metallischen Radikals einer der allerwichtigsten ist. Werden diese Radikale ihrer Wirksamkeit gemäß in einer Reihe geordnet, in der das wirksamste an erster Stelle steht, so ergibt sich folgende Serie:

$$NH_4 > K > Na > Li > Mg > Ca > Hg > Pb > Ba\ (?)$$

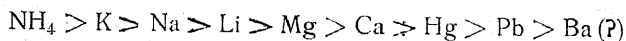



Tabelle V.

Gelatinierungsvermögen verschiedener Palmitate mit Wasser.

Seife	Darstellung	Trockengewicht (Molargewicht in g)	Beobachtetes Gewicht	Absorbierte Wassermenge	Wassergehalt in Proz. bei 18° C	Physikalischer Zustand bei 18° C
Ammoniumpalmitat	Darstellung analog den entsprechenden Seifen in den Tabellen II und III	273	1273	1000	über 366,3	Festes, weißes Gel
Kaliumpalmitat		294	1294	1000	über 340,1	Plastisches, weißes Gel
Natriumpalmitat		278	1278	1000	über 359,6	Festes, weißes Gel
Magnesiumpalmitat		267	440	173	64,8	Etwas brüchige, bei höheren Temperaturen teigige Masse
Bariumpalmitat		324	670	346	106,8	Trockene, flockige Massen
Bleipalmitat		358	390	32	8,9	Glänzende harte, bei höherer Temperatur plastische Flocken

Tabelle VI.

Gelatinierungsvermögen verschiedener Laurate mit Wasser.

Seife	Darstellung	Trockengewicht	Beobachtetes Gewicht	Absorbierte Wassermenge	Wassergehalt	Physikalischer Zustand
Ammoniumlaurat	Wie bei den entsprechenden Seifen der vorhergehenden Tabellen	217	1217	1000	über 460.8 bei 0°	Halbfest, bei 0° festes Gel
Kaliumlaurat		238	1238	1000	über 420,1 bei 0°	Wässerig, bei 0° festes Gel
Natriumlaurat		222	1222	1000	über 450,4	Festes, weißes Gel
Magnesiumlaurat		211	570	359	170,1	Weiße Flocken
Bariumlaurat		268	510	242	90,3	Weißes, trockenes Pulver
Bleilaurat		303	425	122	40,2	Harte weiße, bei höheren Temperaturen plastische Masse

Aus den in den Tabellen wiedergegebenen Originalversuchen ist zu ersehen, daß bei den zuletzt erwähnten Gliedern die Unterschiede nicht sehr deutlich ausgeprägt sind und eine Aenderung in ihrer Reihenfolge leicht eintreten kann.

b) Seifen mit verschiedenen Säureradikalen. Wir wenden uns nun der Frage zu: Wie verhält sich das Wasserbindungsvermögen bei Seifen mit gemeinsamer Base, die unter gleichen Bedingungen dargestellt wurden, aber verschiedene Säureradikale besitzen? Die an Natriumsalzen der Essigsäurereihe gewonnenen Resultate sind aus Figur 6 (Taf. 2) zu ersehen. Alle Seifen wurden so hergestellt, daß schließlich auf ein Mol gebildeter Seife ein Liter Wasser kam.

Figur 6 zeigt (Formiat und Azetat wurden weggelassen), daß die untersten Glieder dieser Reihe unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nur molekulare („echte") Lösungen liefern. Die Lösungen von kapryl- und kaprinsaurem Natrium zeigten durch die Bildung persistierender Schäume die Annäherung an kolloide Eigenschaften an. Vom Natriumlaurat an bildeten alle erhaltenen Seifen feste weiße Gele. Das Gesagte gilt ebenso für die Kaliumsalze der Essigsäurereihe (Fig. 7, Taf. 2). Auch hier liefern die niederen Glieder nur „echte" Lösungen, die mittleren flüssige Kolloide, die oberen hingegen feste Gele.

Diese beiden Versuchsgruppen zeigen, daß das Wasserbindungsvermögen irgend einer Seife unter sonst gleichbleibenden Umständen von der Natur der Fettsäure der Seife derart abhängt, daß es in den höheren Gliedern einer gegebenen Reihe zunimmt.

Um zu einer genaueren Beurteilung der von einer Reihe verschiedener Natronseifen gebundenen Wassermengen zu gelangen, wurde folgender Versuch ausgeführt:

Aequivalente Mengen verschiedener Natriumseifen der Essigsäurereihe wurden in der oben beschriebenen Weise aber bei allmählich zunehmendem Wassergehalt hergestellt. Nun wurde solange Wasser hinzugefügt, bis bei Abkühlung der Mischung auf 18°, kein festes Gel mehr oder nur ein solches, das „Synerese" zeigte, erhalten wurde, d. h., es wurde angenommen, daß, sobald nur eine „Lösung" der Seife oder eine solche mit freiem Lösungsmittel bei der gegebenen Temperatur (18° C) resultierte, die Grenzen des Wasserbindungsvermögens überschritten worden waren.

Das Ergebnis eines derartigen Versuchs wird durch Fig. 8 (Taf. 3) veranschaulicht. Die niedrigsten Glieder dieser Reihe nehmen überhaupt kein Wasser auf, sondern liefern bloß „echte" Lösungen. Kapronsaures Natrium bildet auch mit sehr wenig Wasser echte Lösungen, liefert jedoch beim langsamen Eindampfen nicht immer ein kristallines Produkt; der Rückstand ist häufig schellackartig. Das kapronsaure Natron kann demnach unter den Seifen dieser Reihe als die erste angesehen werden, welche im Stande ist, etwas Wasser zu binden. Kaprylsaures Natron liefert leicht echte Lösungen, doch bei richtig gewählter Wassermenge bildet es bei 18° C ein schönes Gel. Die Wassermenge pro Mol Seife darf dabei 200 ccm nicht überschreiten. (Fig. 8, erstes Gefäß.) Kaprinsaures Natron bildet noch mit 500 ccm Wasser pro Mol Seife dabei ein festes Gel. (Fig. 8, zweites Gefäß.) Das Wasserbindungsvermögen der weiteren Glieder dieser Reihe steigt gewaltig an. Ein Mol Natriumlaurat vermag 4 Liter, die gleiche Menge von Natriummyristat 12 Liter, von Natriumpalmitat 20 Liter, von margarinsaurem Natron 24 Liter, von Natriumstearat 27 Liter und schließlich von arachinsaurem Natron die riesige Menge von 37 Litern aufzunehmen. Diese Tatsachen werden durch die übrigen Gefäße in Fig. 8 sowie durch die graphische Darstellung in Fig. 9 illustriert.

Margarinsaures Natron mit einem Wasserbindungsvermögen von 24 l pro Mol paßt gut in die Essigsäurereihe hinein (die gestrichelte Ordinate in Fig. 9 deutet seine Stellung an), jedoch ist es noch nicht entschieden, ob die Margarinsäure vielleicht nur ein „eutektisches" Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure ist, weshalb wir auf diesen Punkt unserer Kurve kein allzugroßes Gewicht legen wollen. Die Untersuchung der Seife der Pelargonsäure (C_9) war uns nicht möglich. Wohl aber erwiesen sich die Kalium- und Natronsalze der Zerotinsäure (C_{27}) (selbst bei Behandlung derselben mit hohen Temperaturen unter gesteigertem Druck), als so wenig hydratisierbar, so daß diese Säure sich in die regelmäßige Reihe der bereits erwähnten Säuren nicht einordnen läßt. Wenn wir also von diesen drei Säuren absehen, so können wir feststellen, daß alle wasserbindenden Seifen Salze von Säuren sind, welche in ihrer empirischen Formel eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen, ein Umstand, der nicht ohne Bedeutung für die Entscheidung ist, welche der Säuren von der empirischen Formel $C_n H_{2n+1} COOH$ einer wahren Reihe angehören.

In dem eben beschriebenen Versuch wurde das Wasserbindungsvermögen pro Grammolekül der Seife festgestellt. Um diesen Wert

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

1 Mol Na-arachidat 37 l H_2O
1 Mol Na-Stearat 27 l H_2O
1 Mol Na-margarat 24 l H_2O
1 Mol Na-palmitat 20 l H_2O
1 Mol Na-myristat 12 l H_2O
1 Mol Na-laurat 4 l H_2O
1 Mol Na-caprat
1 Mol Na-caprylat

Fig. 8

Na-arachidat H_2O
Na-stearat H_2O
Na-margarat H_2O
Na-palmitat H_2O
Na-myristat H_2O
Na-laurat H_2O
Na-caprat H_2O
Na-caprylat H_2O
Na-capronat H_2O
Na-valerat H_2O
Na-butyrat H_2O
Na-propionat H_2O
Na-azetat H_2O
Na-formiat H_2O

für äquivalente Gewichte verschiedener Seifen zu erhalten, wurde die durch Fig. 10 (Taf. 3) illustrierte Versuchsreihe ausgeführt. In diesem Falle setzten wir zu einem Gramm sorgfältig getrockneter Natronseife so lange Wasser zu, bis die in einem heißem Wasserbade erhaltene Lösung bei Abkühlung auf 18 ° C nicht mehr zu einem trockenen Gel erstarrte. Es war wieder offensichtlich, daß Zusatz selbst geringer Wassermengen zu den niedrigsten Gliedern der Reihe nur flüssige Gemische (echte Lösungen) ergab. Die von den höheren Gliedern pro Gramm Seife aufgenommenen Wassermengen sind aus Tabelle VII und der dieser entsprechenden Fig. 11 zu ersehen.

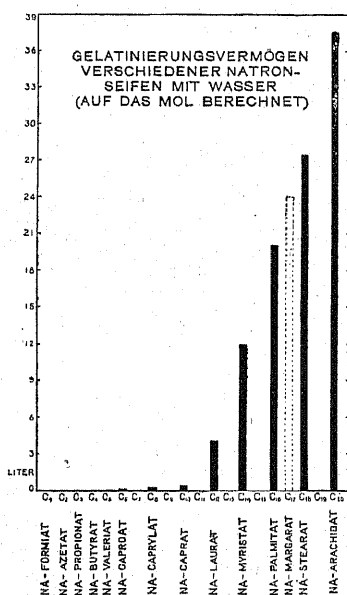



Fig. 9

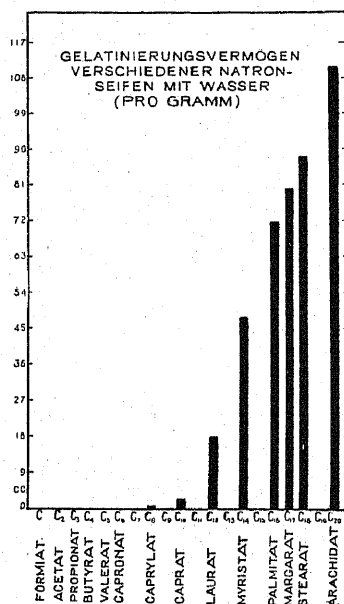



Fig. 11

Tabelle VII.

Gelatinierungsvermögen (pro Gramm) verschiedener Natronseifen mit Wasser bei 18 ° C.

Die eingeklammerten Werte bedeuten den Seifengehalt in Volumprozenten.

Natriumformiat	0	Natriumkaprylat	1	ccm	(50,00)
Natriumazetat	0	Natriumkaprat	2,5	,,	(28,57)
Natriumpropionat	0	Natriumlaurat	18	,,	(5,26)
Natriumbutyrat	0	Natriummyristat	48	,,	(2,04)
Natriumvaleriat	0	Natriumpalmitat	72	,,	(1,37)
Natriumkapronat	?	Natriummargarat	80	,,	(1,23)
		Natriumstearat	88	,,	(1,12)
		Natriumarachidat	111	,,	(0,89)

Tabelle VIII.

Gelatinierungsvermögen (pro Gramm) von Natronseifen der Oelsäurereihe mit Wasser bei 18° C.

Die eingeklammerten Werte bedeuten den Seifengehalt in Volumprozenten.

Natriumerukat	60,00	(1,64)	festes, weißes Gel
Natriumoleat	3,28	(23,36)	hoch visköse, gelbe Flüssigkeit.
Natriumelaidat	30,00	(3,23)	festes, weißes Gel

Tabelle IX.

Gelatinierungsvermögen (pro Gramm) von Natronseifen der Linolsäurereihe mit Wasser bei 18° C.

Der eingeklammerte Wert bedeutet den Seifengehalt in Volumprozenten.

Natriumlinolat 3,31 (23,20) hoch visköse, gelbbraune Flüssigkeit.

Das Wasserbindungsvermögen dreier Seifen der Oelsäurereihe (Oleat, Elaidat und Erukat) sowie jenes des Natriumlinolates ist aus den Tab. VIII und IX sowie aus Fig. 12 (Taf. 4) ersichtlich. Diese beiden Tabellen zeigen, daß auch in der Oelsäurereihe die Seife der höheren Fettsäure ein stärkeres Gelatinierungsvermögen hat als jene der niedrigeren. Da sich Linol-, Oel- und Stearinsäure nur in der Zahl ihrer Wasserstoffatome unterscheiden, ist ein Vergleich der Gelatinierungsfähigkeiten der drei Säuren von Interesse. Die von einem Gramm der trockenen Seife gebundene Wassermenge beträgt in Kubikzentimetern:

Linolsäure	$C_{17}H_{31}COOH$	3,31
Oelsäure	$C_{17}H_{33}COOH$	3,28
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}COOH$	88,00

Bezogen auf ein Mol der trockenen Seife werden folgende Werte erhalten:

Linolsäure	1,000
Oelsäure	1,000
Stearinsäure	26,928

oder in Prozenten der Seife, die nötig ist, um das erwähnte kolloide System zu erhalten:

Linolsäure	23,20 Proz.
Oelsäure	23,36 Proz.
Stearinsäure	1,12 Proz.

c) Der Einfluß der Wasserkonzentration. Der physikalische Zustand des Systems Seife/Wasser ist, wie in den vorausgegangenen Abschnitten gezeigt wurde, 1. von der Art der Base und 2. von der Art der Fettsäure in der Seife abhängig. Einen

dritten Faktor von Bedeutung möchten wir in der Wasserkonzentration erblicken. Die Rolle dieses Umstandes, den wir später im Zusammenhang mit der allgemeinen Theorie des kolloiden Zustandes eingehender betrachten werden, wird für eine Anzahl von Natron- und Kaliseifen der Essigsäurereihe in Fig. 13 (Taf. 4) veranschaulicht. Jedes Paar der Proberöhren enthält 10 ccm einer halb-molaren „Lösung" des Kalium- oder Natriumsalzes von Propion-, Butter-, Valerian-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Margarin- oder Stearinsäure. Die ersten sechs Röhrenpaare, von links beginnend, enthalten alle bewegliche, klare Flüssigkeiten, die wie echte Lösungen aussehen. Im siebenten Paare (Laurat) liegt das Natriumsalz als kolloide Masse in einer Lösung von Natriumlaurat, während das Kalisalz bloß eine gewöhnliche Lösung bildet. Im achten Paare (Myristat) bildet das Natriumsalz ein festes weißes Gel, das Kalisalz hingegen noch eine „echte" Lösung mit einer am Boden liegenden kolloiden Masse. Vom neunten die Palmitate enthaltenden Röhrchenpaar angefangen, werden nur mehr feste, weiße Gele erhalten. Dieser Versuch genügt, um zu zeigen, daß ein kolloides Seifensystem nur dann erhalten wird, wenn die Wasserkonzentration eine genügend niedrige ist und daß bei gleicher Aequivalentkonzentration die Natronseifen früher kolloid werden als die entsprechenden Kaliseifen. Wie wir später sehen werden, beruht dies auf der besseren Löslichkeit der Kaliseifen in Wasser, welche daher auch in höheren Seifenkonzentrationen als die Natronseifen die Neigung zeigen, molekulare (echte) Lösungen zu ergeben.

III. Das System Seife/Alkohol.

1. Einführung.

Der vorliegende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung und den Eigenschaften verschiedener lyophiler, kolloider Seifensysteme, welche nahezu oder gänzlich wasserfrei sind. Die dabei beobachteten Tatsachen sollen im Verein mit den vorhin an Seife/Wasser Systemen[1]) gewonnenen Versuchsergebnissen für die allgemeine Theorie des lyophilen kolloiden Zustandes verwertet werden[2]).

[1]) Vgl. S. 9 und M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Chem. Engineer **27**, 155 (1919).

[2]) Siehe S. 33 und M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **48**, 143 (1918); Chem. Engineer **27**, 188 (1919).

Unter den vielen mannigfachen „Lösungsmitteln", welche mit zahlreichen Seifen schöne lyophile Kolloidsysteme ergeben, wollen wir zunächst die verschiedenen Alkohole auswählen und zwar nicht nur deswegen, weil Alkohole, wie Glyzerin, häufig im Verlauf der Prozesse bei der Seifenfabrikation erscheinen, sondern auch weil dieser Alkohol wie auch andere gewöhnlich den Seifen zugesetzt werden, um dieselben „durchsichtig" zu machen.

2. Versuche mit einwertigen Alkoholen.

a) Einwertige Alkohole von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n+1}OH$.

1. Eine unserer ersten Versuchsreihen beschäftigte sich mit der Ermittelung des Gelatinierungsvermögens verschiedener Natriumseifen der Essigsäurereihe in Gegenwart von absolutem Aethylalkohol. Zu diesem Behufe gingen wir in analoger Weise vor, wie bei Bestimmung des Gelatinierungsvermögens der Seifen mit Wasser. Die Seifen wurden hergestellt, indem zu den molaren Gewichtseinheiten der verschiedenen Fettsäuren die erforderlichen äquivalenten Mengen von einer halbnormalen Natriumhydroxydlösung in absolutem Alkohol zugesetzt wurden. Die Mischungen wurden am Wasserbade auf eine Temperatur von 75 ^{0} C gebracht und nun so viel absoluter Aethylalkohol zugefügt, bis das Seife-Alkoholgemisch bei Abkühlung auf 18^0 kein „trockenes" Gel mehr bildete. Mit anderen Worten, wenn das Seife/Alkohol-System flüssig blieb oder „Syneresis" zeigte, wurde angenommen, daß die Gelatinierungsgrenze überschritten worden war. Die Ergebnisse eines solchen Versuches, die übrigens leicht reproduzierbar sind, sind in Tab. X und in den Fig. 14 (Taf. 4) und 15 (Taf. 5) dargestellt. Die graphische Darstellung der Befunde in der Tabelle gibt Fig. 16. Ein unter identischen Bedingungen hergestelltes Natriumoleat-Aethylalkoholgel ist in Fig. 17 (Taf. 5) abgebildet.

Es ist von Interesse, im Zusammenhang mit diesen Alkoholversuchen neuerlich feststellen zu können, daß abgesehen von der Margarinsäure (über welche die Meinungen noch geteilt sind, ob sie mehr als ein bloßes eutektisches Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure ist oder nicht), alle jene Seifen mit ausgesprochen lyophilen Eigenschaften in den empirischen Formeln ihrer Säuren eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen. Wir haben auf die analoge Tatsache bei der Besprechung der Seifen/Wasser-Systeme hingewiesen.

Tabelle X.
Das Gelatinierungsvermögen verschiedener Natronseifen mit Aethylalkohol.

Seife*)	Theoretisches Gewicht der trockenen Seife (Mol-Gewicht in g)	Menge des absorbierten Aethylalkohols (in Litern)	Aufgen. Alkohol im Gel Prozent	Physikalischer Zustand bei 18° C
Natriumarachidat	334	27,5	8233	Weißes Gel
Natriumstearat .	306	21,0	6863	„ „
Natriummargarat	292	19,0	6507	„ „
Natriumpalmitat .	278	18,0	6475	„ „
Natriummyristat .	250	15,5	6200	„ „
Natriumlaurat . .	222	13,5	6081	„ „
Natriumkaprat . .	194	12,0	6185	„ „
Natriumkaprylat .	166	5,0	3012	„ „
Natriumkapronat	138	2,0	1449	„ „
Natriumvalerat .	124	Keine lyophilen Eigenschaften	—	Kristalliner Niederschlag
Natriumbutyrat .	110	1,0	909	Weißes Gel
Natriumpropionat	96	Keine lyophilen Eigenschaften	—	Dicke Masse, die schließlich kristallin wird
Natriumazetat . .	82	0,8 (?)	976	Weißes Gel
Natriumformiat .	68	Dicker Niederschlag, keine lyophilen Eigenschaften	—	Kristalliner Niederschlag
Natriumoleat . .	304	10,0	3289	Weißes Gel
Natriumelaidat .	304	3,8	1250	„ „
Natriumerukat . .	360	12,6	3500	„ „

*) Die Darstellung der Seifen geschah durch Auflösen der entsprechenden Fettsäure in warmem absoluten Alkohol und Zusatz von halbnorm. NaOH in absolutem Alkohol.

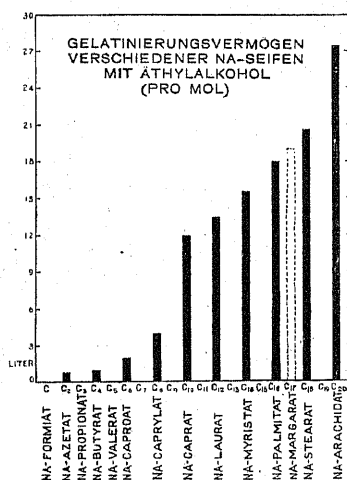



Fig. 16

Die Neigung, kolloide Gele zu bilden, nimmt, wenn wir in der Fettsäurereihe vom Natriumarachidat zum Natriumazetat abwärtsschreiten, nicht nur quantitativ ab, sondern erfährt auch qualitative Aenderungen. Das Aethylalkoholgel des Natriumazetates kristallisiert innerhalb weniger Tage nach seiner Bildung aus. Das Butyratgel (Fig. 14) zerfällt, trotz sorgfältiger Vermeidung von äußeren Temperaturänderungen im Verlaufe von Wochen in Stücke, hingegen liefert das Kapronat beständige Kolloide. Immerhin zeigen die niedrigsten Glieder der Seifenreihe mit gerader Anzahl der Kohlenstoffatome eine ausgesprochene Tendenz Gele zu bilden, wenngleich dieselbe beim Formiat, Propionat und Valerianat nicht sehr merklich ist. Die letztgenannten Substanzen ergaben bei wiederholten Versuchen nur dicke, kristalline Niederschläge.

Ferner ist noch bemerkenswert, daß die regelmäßige Abnahme des Gelatinierungsvermögens in unserer Reihe zwischen der Kaprin- und Kaprylsäure einen Sprung aufweist (Fig. 16). Dieser Punkt entspricht dem Uebergang von den (bei Zimmertemperatur) festen zu den flüssigen Fettsäuren.

2. Unsere nächste Frage betraf das Gelatinierungsvermögen gewisser Seifen in verschiedenen Alkoholen. Wir untersuchten zu diesem Zweck mehrere Natronseifen der Essigsäurereihe, drei der Oelsäurereihe und schließlich eine Natronseife der Linolsäurereihe[1]). Das Erukat und Linolat wurde durch Neutralisation entsprechender Säuremengen mit wässeriger Natronlauge hergestellt und über Schwefelsäure bei 37 ^{0} C getrocknet. Die Darstellung der übrigen Seifen geschah in ähnlicher Weise; ihre Trocknung erfolgte im Trockenofen bei 90 ^{0} bis zur Gewichtskonstanz, die durch Erhitzen einer Probe auf 110 ^{0} festgestellt wurde.

Das Gelatinierungsvermögen pro Gramm Natronseife für neun verschiedene Fettsäuren der Essigsäurereihe in neun verschiedenen einwertigen Alkoholen ist aus der photographischen Abbildung

[1]) Die Beschaffung absolut reiner Fettsäuren für solche quantitative Versuche, wie sie hier beschrieben werden, war keineswegs leicht. Wir sind dem Department of Organic Manufactures der University of Illinois zu großem Dank verpflichtet für die Lieferung der ausgezeichneten Proben der hier benutzten verschiedenen Fettsäuren. Bei einem andern Teil vorliegender Arbeit benutzten wir Kahlbaum-Präparate, Marke „K". Die Tatsache der verschiedenen Herkunft der Fettsäuren erklärt kleine Variationen der Zahlenwerte in verschiedenen Versuchsreihen. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß die angegebenen relativen Werte stets sich auf Versuchsreihen mit ein und demselben Präparat beziehen.

Tabelle XI. Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Essigsäurereihe mit verschiedenen einwertigen Alkoholen bei 18 °C.

Die eingeklammerten Werte bedeuten den Prozentgehalt an Seife im Gel.

Seife	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl	Kapryl	Heptyl	Oktyl *)	Nonyl *)
Natriumstearat .	50 (1,96)	105 (0,94)	115 (0,86)	125 (0,79)	135 (0,74)	145 (0,68)	155 (0,64)	165 (0,60)	175 (0,57)
Natriummargarat	30 (3,23)	70 (1,41)	80 (1,23)	90 (1,09)	100 (0,99)	110 (0,90)	120 (0,83)	130 (0,76)	—
Natriumpalmitat .	42,5 (2,30)	100 (0,99)	107,5 (0,92)	115 (0,86)	122,5 (0,81)	130 (0,76)	137,5 (0,72)	145 (0,68)	152,5 (0,65)
Natriummyristat .	19 (5,00)	60 (1,64)	70 (1,40)	80 (1,23)	90 (1,09)	100 (0,99)	110 (0,90)	120 (0,83)	—
Natriumlaurat . .	19 (5,00)	55 (1,79)	62 (1,59)	69 (1,43)	76 (1,30)	84 (1,18)	91 (1,09)	98 (1,01)	105 (0,94)
Natriumkaprat . .	12,5 (7,40)	55 (1,79)	60 (1,64)	65 (1,51)	70 (1,41)	75 (1,31)	80 (1,23)	85 (1,16)	—
Natriumkaprylat .	9 (10,00)	30 (3,23)	39 (2,50)	47 (2,08)	55 (1,79)	63 (1,56)	71 (1,39)	79 (1,25)	—
Natriumkapronat.	5 (16,67)	25 (3,84)	30 (3,23)	35 (2,79)	40 (2,44)	45 (2,17)	50 (1,96)	55 (1,79)	60 (1,64)
Natriumbutyrat .	Nicht kolloid								

*) Die Löslichkeit der höheren Seifen in den höheren Alkoholen ist so gering, daß wir, um obige Zahlen zu erhalten, zu dem Auskunftsmittel griffen, die Seife erst in einer abgemessenen Menge von Methylalkohol zu lösen und diesen hierauf im Wasserbade allmählich zu vertreiben.

Tabelle XII. Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Oelsäurereihe mit verschiedenen einwertigen Alkoholen bei 18 °C.

Seife	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl	Kapryl	Heptyl	Oktyl	Nonyl
Natriumerukat . .	15 (6,25)	35 (2,78)	35 (2,78)	35 (2,78)	35 (2,78)	35 (2,78)	20 (4,76)	—	—
Natriumoleat . .	15 (6,25)	27 (3,57)	40 (2,44)	53 (1,85)	67 (1,47)	80 (1,23)	106 (0,93)	120 (0,83)	134 (0,74)
Natriumelaidat . .	7,5 (11,76)	12,5 (7,40)	17,5 (5,40)	22,5 (4,26)	12 (7,69)	14 (6,67)	12 (7,69)	—	—

Tabelle XIII. Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm von Natriumlinolat mit verschiedenen einwertigen Alkoholen bei 18 °C.

Seife	Methyl	Aethyl	Propyl	Isobutyl	Amyl	Kapryl	Heptyl	Oktyl	Nonyl
Natriumlinolat . .	—	—	25 (3,84)	35 (2,78)	45 (2,17)	100 (0,99)	110 (0,90)	120 (0,83)	130 (0,76)

Fig. 19

Fig. 20

GELATINIERUNGSVERMÖGEN
VON NATRIUMCAPRAT (PRO 1G)
IN VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN

25
CC

METHYL ÄTHYL PROPYL BUTYL AMYL CAPRYL HEPTYL OCTYL NONYL

Fig. 21

GELATINIERUNGSVERMÖGEN VON
NATRIUMLAURAT (PRO G) IN
VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN

125
100
75
50
25
CC
0

METHYL ÄTHYL PROPYL BUTYL AMYL CAPRYL HEPTYL OCTYL NONYL

Fig. 22

GELATINIERUNGSVERMÖGEN VON NA-MYRISTAT (PRO G) IN VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN
125
100
75
50
25
CC
0
METHYL
ÄTHYL
PROPYL
BUTYL
AMYL
CAPRYL
HEPTYL
OCTYL
NONYL
GELATINIERUNGSVERMÖGEN VON NA-MARGARAT (PRO G) IN VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN
150
125
100
75
50
25
CC
0
METHYL
ÄTHYL
PROPYL
BUTYL
AMYL
CAPRYL
HEPTYL
OCTYL
NONYL
GELATINIERUNGSVERMÖGEN VON NA-PALMITAT (PRO G) IN VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN
150
125
100
75
50
25
CC
0
METHYL
ÄTHYL
PROPYL
BUTYL
AMYL
CAPRYL
HEPTYL
OCTYL
NONYL
GELATINIERUNGSVERMÖGEN VON NA-STEARAT (PRO G) IN VERSCHIEDENEN ALKOHOLEN
200
175
150
125
100
75
50
25
CC
0
METHYL
ÄTHYL
PROPYL
BUTYL
AMYL
CAPRYL
HEPTYL
OCTYL
NONYL

Fig. 23

Fig. 25

Fig. 27

Fig. 18 (Taf. 6 und 7) und aus den graphischen Darstellungen in den Fig. 19 bis 26 ersichtlich. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse gibt Fig. 27. In jedem Falle wurde zu einer bestimmten Gewichtsmenge der Seife unter Erwärmen am Wasserbade so lange Alkohol zugesetzt, bis das Reaktionsgemisch nach Abkühlung auf 18⁰ kein trockenes Gel mehr lieferte. Die bis zur Erreichung dieses Zieles zugesetzten Volumina Alkohol sind in Tabelle XI angegeben.

Aus unseren Tabellen und Figuren geht hervor, daß die Neigung verschiedener Seifen lyophile kolloide Systeme zu liefern 1. mit der Komplexität der Seife und 2. mit der Komplexität des verwendeten Alkohols in jeder Versuchsreihe zunimmt. Die einzige Ausnahme in der Essigsäurereihe bildet die Margarinsäure; dies läßt sich entweder aus der Tatsache erklären, daß hier eine Säure mit ungerader Kohlenstoffatomzahl oder aber ein eutektisches Gemisch von Stearin- und Palmitinsäure vorliegt.

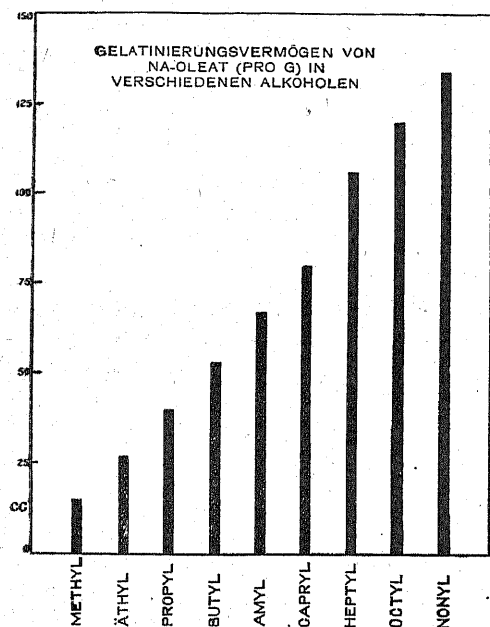



Fig. 29

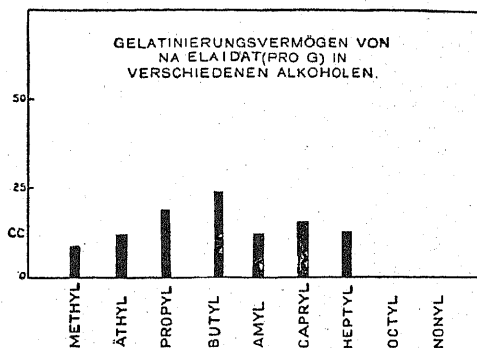



Fig. 29 a

Die an zwei Seifen der Oelsäurereihe (ölsaures und erukasaures Natron) mit den Alkoholen dieser Serie gewonnenen Ergebnisse geben die oberen zwei Flaschenreihen der Fig. 28 (Taf. 8), und graphisch die Figuren 29 und 30 wieder. Das Verhalten von Natriumelaidat

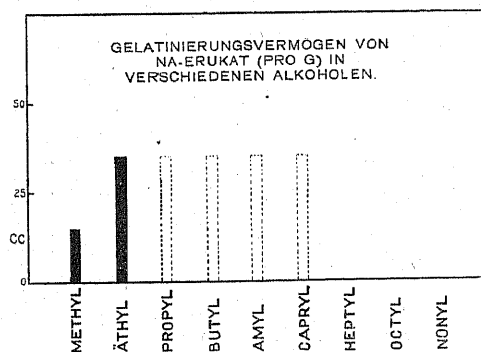



Fig. 30

(die Elaidinsäure ist das Isomere der Oelsäure) ist in der unteren Flaschenreihe der Fig. 28 und graphisch in der Fig. 29 a veranschaulicht. Das Gelatinierungsvermögen dieser Seife ist von dem des Natriumoleats insoweit verschieden, als die maximale Gelatinierungs-

kapazität mit einem Alkohol in der Mitte der Reihe erreicht wird. Im allgemeinen liegen alle die Gelatinierungswerte unterhalb jener für Natriumoleat.

Die Versuchsresultate mit diesen drei Seifen sind der Tabelle XII entnehmbar. Es zeigt sich wieder, daß das Gelatinierungsvermögen mit der Höhe des Alkohols in der Reihe zunimmt; das Erukat hat, wenigstens so weit die niedrigen Alkohole in Betracht gezogen werden, ein größeres Gelatinierungsvermögen als das Oleat. Es gelang uns nicht, weder auf direkte noch indirekte Mittel (durch primäre Lösung in Methylalkohol) Gelatinierungswerte für höhere Alkohole als Aethylalkohol zu erhalten. Ob dies ein ganz einwandfreier Befund ist, können wir nicht mit Sicherheit behaupten, da unsere Erukasäure nicht ganz rein war. Die Resultate einer entsprechenden Versuchsreihe mit Natriumlinolat sind aus Fig. 31 (Taf. 8), 32 und Tab. XIII zu ersehen.

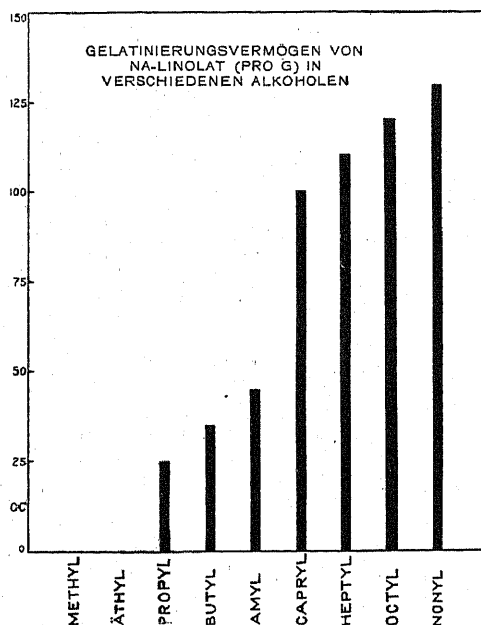



Fig. 32

Vergleichen wir die Gelatinierungsfähigkeiten von Natriumlinolat, Natriumoleat und Natriumstearat mit den gleichen Alkoholen, so zeigt sich, daß das Linolat eine geringere als das Oleat und dieses wieder eine kleinere als das Stearat besitzt.

Bei Bereitung der verschiedenen alkoholischen Seifenlösungen wurde beobachtet, daß sich die Seife am schnellsten in den niedrigsten, am langsamsten in den höchsten Alkoholen löste: Bei Herabsetzung der Temperatur gelatinierten zuerst die Lösungen der höheren Alkohole und zuletzt jene der niedersten. Die Löslichkeit von Natriumoleat in Methylalkohol ist so groß, daß kleine Temperaturerhöhungen genügen, um die Mischungen (in den hier verwendeten Konzentrationen) aus dem Zustand eines opaleszierenden Gels in eine klare Lösung überzuführen oder bei Temperaturerniedrigung das umgekehrte zu bewirken. Bei den höheren Alkoholen sind zur Erreichung der gleichen Wirkung zunehmend größere Temperaturänderungen erforderlich.

b) Einwertige Alkohole von der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_nOH.

Unter den anderen untersuchten einwertigen Alkoholen liefert Benzylalkohol mit den wasserfreien Seifen sowohl der Essigsäure- und Oelsäurereihe schöne Gallerten (Fig. 33 [Taf. 8], 34 [Taf. 9] und Tab. XIV, XV). Cinnamyl- und Allylalkohol geben mit keiner Seife der beiden Reihen Gele und Natriumlinolat gelatiniert weder mit Benzyl- noch mit Cinnamyl- oder Allylalkohol.

Tabelle XIV. Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Essigsäurereihe mit Benzylalkohol bei 18 °C.

Die eingeklammerten Werte bedeuten den Prozentgehalt an Seife im Gel.

Seife	Benzylalkohol
Natriumstearat . .	110 (0,90 Proz.)
Natriumpalmitat . .	90 (1,09 „)
Natriummyristat . .	82,5 (1,19 „)
Natriumlaurat . .	75 (1,31 „)
Natriumkaprat . .	67,5 (1,46 „)
Natriumkaprylat . .	60 (1,64 „)
Natriumkapronat . .	40 (2,44 „)

Tabelle XV. Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Oelsäurereihe mit Benzylalkohol bei 18 °C.

Seife	Benzylalkohol
Natriumerukat . .	30 (3,23 Proz.)
Natriumoleat . . .	50 (1,96 „)
Natriumelaidat . .	20 (4,76 „)

3. Versuche mit zweiwertigen Alkoholen.

Das Solvatationsvermögen verschiedener Seifen in zwei zweiwertigen Alkoholen, nämlich Trimethylenglykol (1,3-Propandiol) und Aethylenglykol, war der nächste Gegenstand unserer Untersuchung. Die an sieben Natronseifen der Essigsäurereihe und an dreien der Oelsäurereihe mit Methylenglykol gewonnenen Ergebnisse (Fig. 35 und 36 [Taf. 9], Tab. XVI und XVII) zeigen, daß das Gelatinierungsvermögen sehr deutlich mit dem Aufsteigen in der Essigsäurereihe zunimmt. Das Gelatinierungsvermögen des Natriumoleats liegt weit unter dem des Stearates, während das Linolat überhaupt kein Gel liefert. Wie aus Tab. XVII und Fig. 36 hervorgeht, hat das Erukat und das Elaidat (das Isomere des Oleats) ein geringeres Gelatinierungsvermögen in Trimethylenglykol als das Oleat, doch wie bereits erwähnt, waren wir mit der Reinheit unserer Erukasäure nicht zufrieden.

Tabelle XVI.

Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Essigsäurereihe mit verschiedenen zweiwertigen Alkoholen bei 18 °C.

Seife	Aethylenglykol	Trimethylenglykol
Natriumstearat . .	80 (1,23 Proz.)	250 (0,39 Proz.)
Natriumpalmitat . .	40 (2,44 „)	120 (0,83 „)
Natriummyristat . .	10 (9,09 „)	80 (1,23 „)
Natriumlaurat . . .	—	40 (2,44 „)
Natriumkaprat . .	—	25 (3,84 „)
Natriumkaprylat . .	—	15 (6,25 „)
Natriumkapronat . .	—	10 (9,09 „)

Tabelle XVII.

Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Oelsäurereihe mit zweiwertigen Alkoholen bei 18 °C.

Seife	Aethylenglykol	Trimethylenglykol
Natriumerukat . . .	30 (3,23 Proz.)	30 (3,23 Proz.)
Natriumoleat . . .	—	60 (1,64 „)
Natriumelaidat . .	—	15 (6,25 „)

Mit Aethylenglykol (Fig. 37 [Taf. 9], 38 [Taf. 10) und Tab. XVI und XVII) bildeten nur die höheren Seifen jeder Reihe Gele, während die niedrigen Glieder nur echte Lösungen ergaben oder nach Abkühlung der Reaktionsgemische kristalline Sedimente ablagerten.

4. Versuche mit dreiwertigen Alkoholen (Glyzerin).

Bei den Versuchen mit Glyzerin (Fig. 39 und 40 [Taf. 10], Tab. XVIII und XIX) zeigte sich nicht nur, daß das Gelatinierungsvermögen der Natriumseifen der Oelsäurereihe hinter jenem der der Essigsäurereihe zurückbleibt, sondern auch, daß in beiden Reihen dasselbe sehr rasch von den hohen Werten der oberen Glieder zu den geringen der unteren abfällt.

Die Mischungen von Natriumlinolat mit einem zwei- oder einem dreiwertigen Alkohol (Fig. 41, Taf. 10) geben beim Erhitzen im kochenden Wasserbad eine „Lösung"; trotz des hohen Seifengehaltes (33,3 Proz.) erfolgt bei Abkühlung auf 18° keine Gelatinierung.

Tabelle XVIII.
Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natronseifen der Essigsäurereihe mit einem dreiwertigen Alkohol (Glyzerin) bei 18° C.

Seife	Glyzerin
Natriumstearat . .	150 (0,66 Proz.)
Natriumpalmitat . .	50 (1,96 „)
Natriummyristat . .	15 (6,25 „)
Natriumlaurat . .	8 (11,11 „)

Tabelle XIX.
Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm von Seifen der Oelsäurereihe mit Glyzerin bei 18° C.

Seife	Glyzerin
Natriumerukat . .	30 (3.23 Proz.)
Natriumoleat . . .	20 (4,76 „)
Natriumelaidat . .	18 (5,26 „)

Wird 1 g Natriumstearat oder Oleat in 50 ccm Allylalkohol der Siedehitze ausgesetzt und dann auf 18° C abgekühlt (Fig. 42, Taf. 11), so bildet die Seife bei der höheren Temperatur eine „echte Lösung", beim Abkühlen aber wird sie unlöslich und fällt, anstatt zu gelatinieren, als kristalline Masse aus. Diese Versuche sollen zeigen, daß eine bestimmte Seife nicht mit jedem Lösungsmittel ein kolloides System bildet. Auf diese Tatsachen und ihre Bedeutung für die allgemeine Theorie der Kolloide soll noch zurückgekommen werden.

IV. Das System Seife/X. Kolloide Seifen in andern nichtwässerigen Lösungsmitteln.

Für die Theorie der lyophilen Seifenkolloide im besonderen und der lyophilen Kolloide im allgemeinen ist es von Bedeutung, festzustellen, wie weit die Zusammensetzung dieser Systeme variiert werden kann und dabei noch kolloide Systeme ergibt. Die Seifen bilden ein ausgezeichnetes Material für derartige Untersuchungen, da sie, wie bereits erwähnt, nicht bloß mit Wasser und verschiedenen ein-, zwei- und dreiwertigen Alkoholen, sondern auch mit vielen anderen flüssigen „Lösungsmitteln" Kolloide liefern.

Einige kolloide Systeme vom allgemeinen Typus Seife/X sind in Fig. 43 (Taf. 11) und Tab. XX dargestellt. Wir sehen, daß Natriumstearat und Natriumoleat mit Terpentin, Gasolin, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff Gele ergeben. Die Liste derartiger „Lösungsmittel" kann noch verlängert werden; wir erhielten mit Meta-, Para- und Orthoxylol, Diäthyl- und Butyläther, Benzaldehyd und Paraldehyd, Limonen, Pinen, Heptan, Aethylönanthat, Amylazetat, Triazetin befriedigende Resultate (Fig. 44, 45 [Tafel 11], 46 [Tafel 12] und Tab. XXI). Es sei noch bemerkt, daß die Zahlen für das Gelatinierungsvermögen in Tab. XX die Maximalwerte darstellen, während wir uns im übrigen mit der Feststellung begnügten, daß die Seifen mit den gewählten „Lösungsmitteln" lyophile kolloide Systeme bildeten.

Tabelle XX.

Das Gelatinierungsvermögen in ccm pro Gramm verschiedener Natriumseifen mit verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln bei 18° C.

Seife	Terpentin	Gasolin	Benzol
Na-Stearat . . .	3,8 (20,8 Proz.)	3,2 (23,8)	3,0 (25,0)
Na-Oleat . . .	3,0 (25,0 „)	4,0 (20,0)	3,0 (25,0)

Seife	Toluol	Chloroform	CCl_4
Na-Stearat . . .	6,0 (14,3)	3,6 (21,8)	6,4 (13,5)
Na-Oleat . . .	3,0 (25,0)	3,6 (21,8)	5,0 (16,7)

Fig. 14

Fig. 12

Fig. 13

1 Mol Na
CAPRAT
12 L.
Alkohol
1 Mol Na
LAURAT
13.5 L.
Alkohol
1 Mol Na
MYRISTAT
15.5 L.
Alkohol
1 Mol Na
PALMITAT
18 L.
Alkohol
1 Mol Na
MARGARAT
19 L.
Alkohol
1 Mol Na
STEARAT
21 L.
Alkohol
1 Mol Na
ARACHIDAT
27.3 L.
Alkohol

Fig. 15

1 mol Na-
OLEAT
10 L.
Alkohol

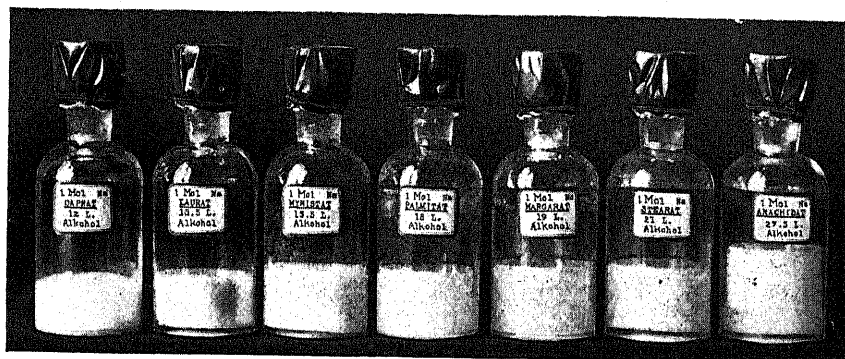
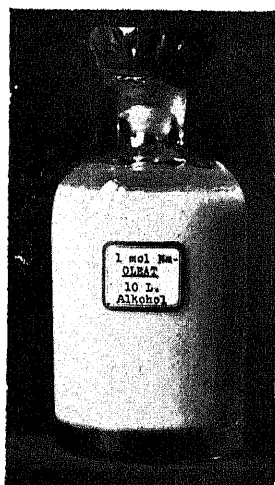



Fig. 17

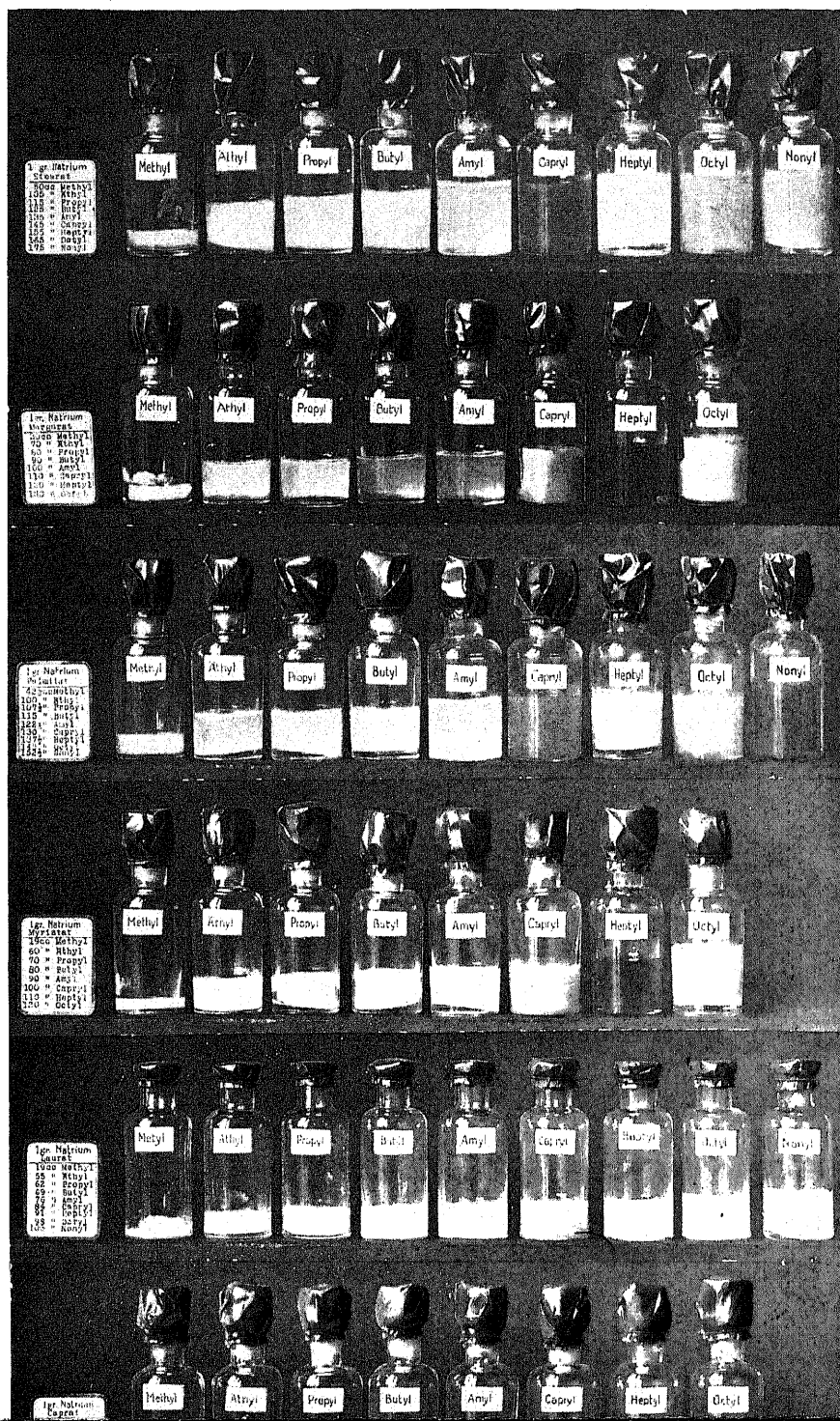
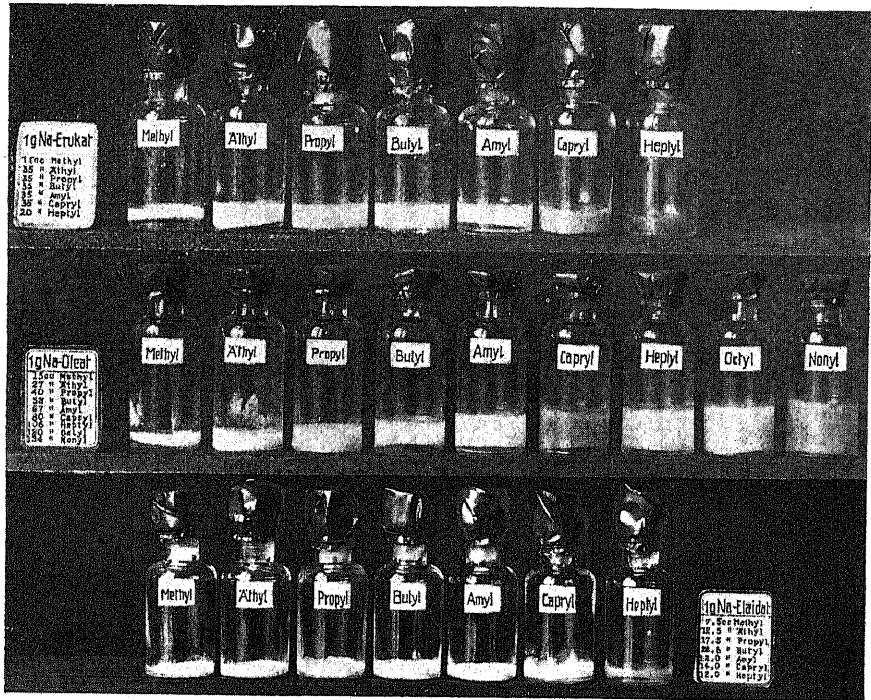



Fig. 28

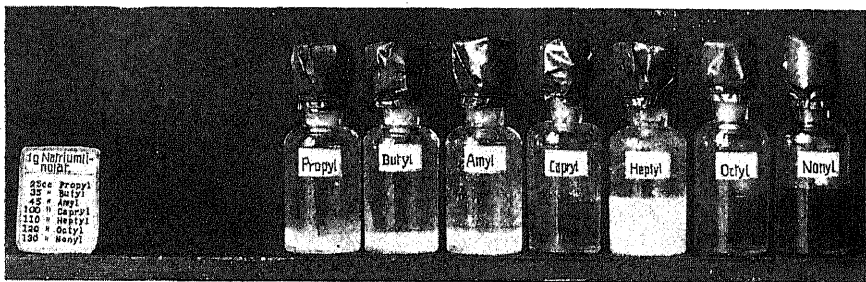



Fig. 31

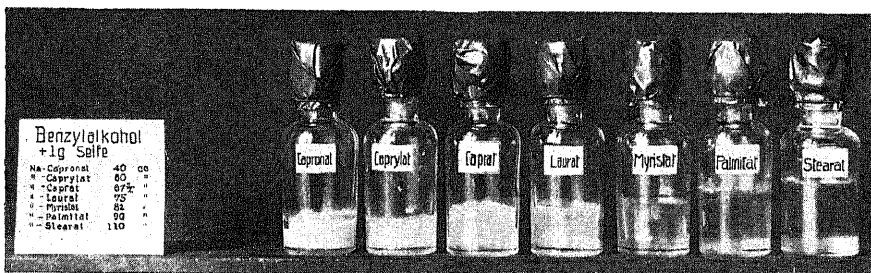



Fig. 33

Fig. 34

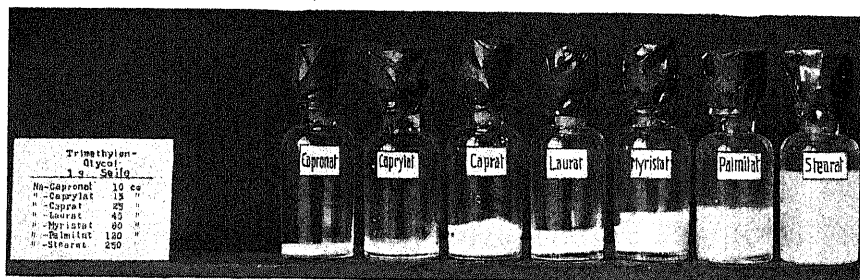



Fig. 35

Fig. 36

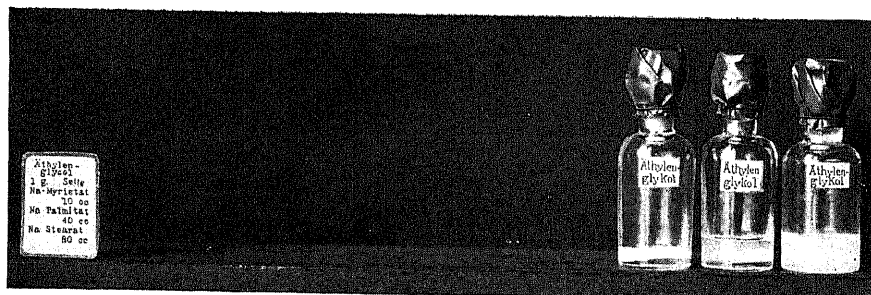



Fig. 37

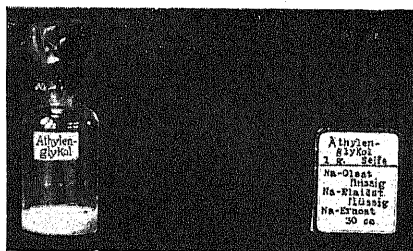



Fig. 38

Fig. 39

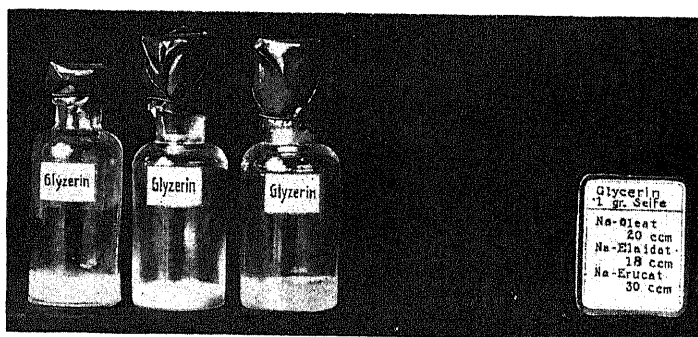



Fig. 40

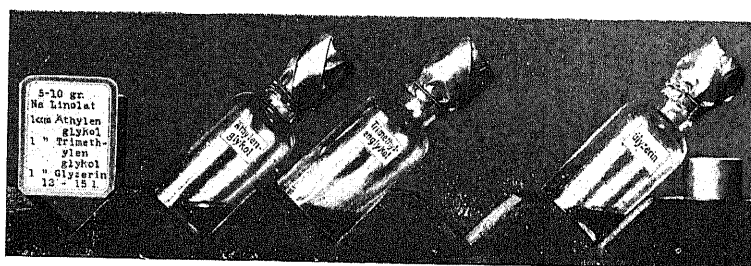



Fig. 41

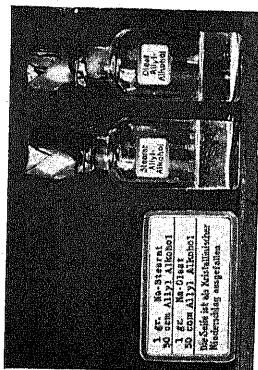



Fig. 42

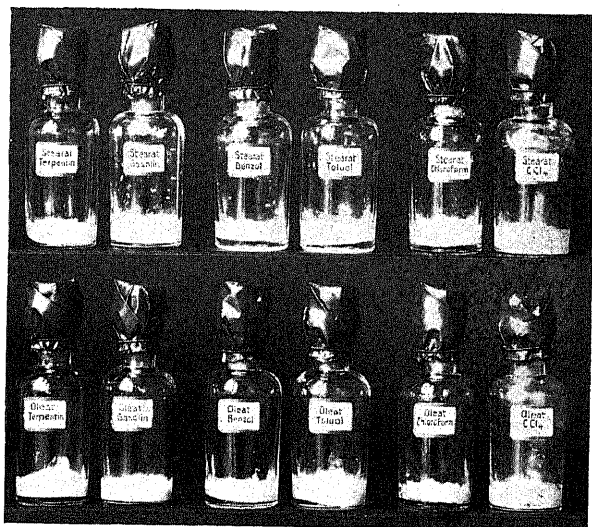



Fig. 43

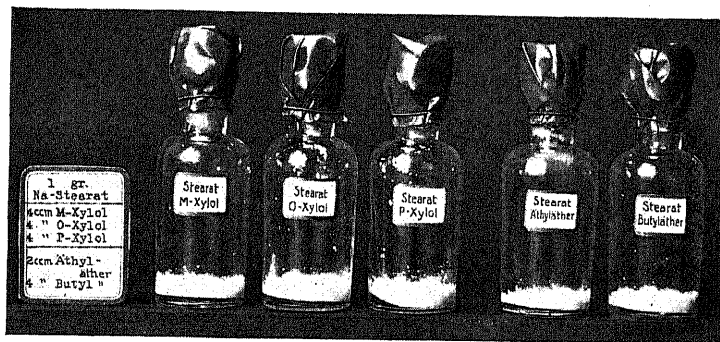



Fig. 44

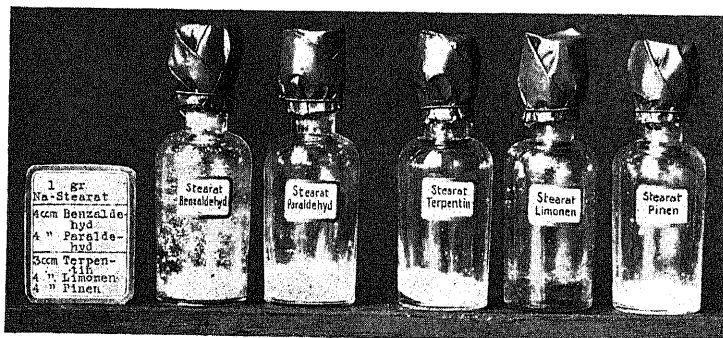



Fig. 45

Fig. 46

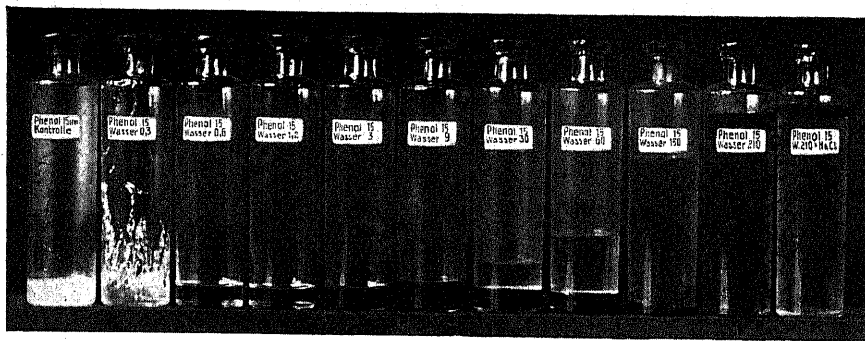



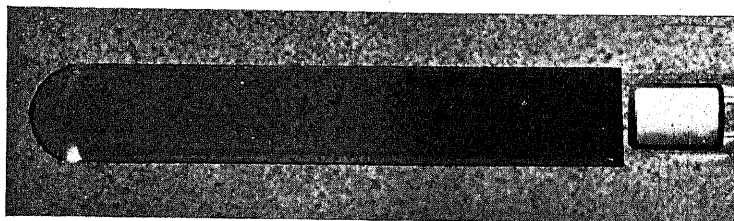
Fig. 47

Verdünntes Na-Oleat

Fig. 50

Tabelle XXI.
Das Gelatinierungsvermögen (nicht maximal) in ccm pro Gramm Natriumstearat in verschiedenen nichtwässerigen Lösungsmitteln bei 18° C.

*m-Xylol[1] . .	4,0 (20,0 Proz.)	*Limonen . . .	4,0 (20,0 Proz.)
* o-Xylol . . .	4,0 (20,0 „)	*Pinen	4,0 (20,0 „)
* p-Xylol . . .	4,0 (20,0 „)	Gasolin . . .	3,0 (25,0 „)
Diäthyläther .	2,0 (33,3 „)	*Heptan . . .	4,0 (20,0 „)
*Butyläther . .	4,0 (20,0 „)	*Aethyloenanthat	4,0 (20,0 „)
*Benzaldehyd .	4,0 (20,0 „)	*Amylazetat . .	4,0 (20,0 „)
*Paraldehyd . .	4,0 (20,0 „)	*Triazetin . . .	4,0 (20,0 „)
Terpentin . .	3,0 (25,0 „)		

[1]) Wegen der geringen „Löslichkeit" der Seifen in den mit * bezeichneten Lösungsmitteln bei Siedehitze wurde dieselbe durch Zusatz einer kleinen, gemessenen Menge Methylalkohols erhöht und dieser vor Abkühlung des Systems auf 18° C vollständig durch Verdampfen entfernt.

Die Versuche zeigen also, daß eine Reihe sehr verschiedener Lösungsmittel, obwohl zwischen den einzelnen Gliedern der diversen untersuchten Gruppe nur geringe chemische Verwandtschaften bestehen, lyophile Kolloide mit Seifen bilden. Was dies für die allgemeine Theorie des lyophilen kolloiden Zustands bedeutet, soll nun besprochen werden.

V. Ueber die allgemeine Theorie der lyophilen Kolloide.

1. Historische und kritische Bemerkungen.

Die oben besprochenen Versuche an den Systemen Seife/Wasser, Seife/Alkohol und Seife/X sind unserer Meinung nach zur Klärung mancher technischer, physikalisch-chemischer und biologischer Probleme von Bedeutung. Wir möchten zunächst sie für eine schärfere Definition der Begriffe der hydrophilen oder lyophilen Kolloide verwerten[1]). Trotz der Tatsache, daß wir heute imstande sind, den kolloiden Zustand zu erkennen, daß wir viele wichtigen Eigenschaften des kolloiden Materials für die Lösung technischer und wissenschaftlicher Fragen verwenden, fehlt bis jetzt noch eine völlig befriedigende und vollständige Definition des kolloiden Zustandes.

[1]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **48**, 143 (1918); ebenda **49**, 615 (1919); Chem. Engineer **27**, 184 (1919).

Vielleicht am besten begründet und am allgemeinsten ist jene Definition, welche die Kolloide als zwei- oder mehrphasige Systeme charakterisiert, in welchem ein Körper in einem zweiten derart zerteilt ist, daß der Zerteilungsgrad gröber ist als der molekulare und anderseits doch wieder nicht so grob ist, um mikroskopisch erkannt zu werden. In Anbetracht der drei Aggregatzustände der Materie, gasförmig, flüssig und fest, sind, wie zuerst Wo. Ostwald[1]) klar auseinandergesetzt hat, neun Kombinationen von kolloider Zerteilung eines Stoffes in einem anderen denkbar:

Gas in Gas	Flüssigkeit in Gas (Dampf)	Fester Körper in Gas (Rauch)
Gas in Flüssigkeit (brausierendes Getränk)	Flüssigkeit in Flüssigkeit (feine Emulsionen)	Fester Körper in Flüssigkeit (Kolloides Gold)
Gas in festem Körper (Meerschaum u. Bimst.)	Flüssigkeit in festem Körper (Opal)	Fester Körper in festem Körper (Goldrubinglas)

Von diesen neun möglichen Kombinationen sind acht verwirklicht (nur die kolloide Dispersion eines Gases in einem andern ist nicht bekannt).

Für unseren Gegenstand sind die in obiger Zusammenstellung durch Einrahmung hervorgehobenen Dispersoide von größtem Interesse, also jene Systeme, in welchen die Aggregatzustände „flüssig und flüssig" oder „flüssig und fest" kombiniert erscheinen. In Uebereinstimmung mit Ostwald bezeichnen wir erstere als Emulsions-, letztere als Suspensionskolloide oder mit P. P. v. Weimarn abgekürzt als Emulsoide und Suspensoide.

Es wurde versucht, aus dem Aggregatzustand der beiden, das Kolloid bildenden Phasen, die physikalischen Eigenschaften derartiger Systeme abzuleiten. In erstere Gruppe gehören viele der viskösen, gelatinierenden, schwer fällbaren „kolloiden Lösungen" A. A. Noyes'[2]) oder die hydrophilen bzw. lyophilen Kolloide J. Perrin's[3]) und H. Freundlich's[4]); in der zweiten Gruppe finden wir viele der nicht viskösen, nicht gelatinierenden, leicht fällbaren „kolloiden Suspensionen" (A. A. Noyes) oder der hydrophoben bzw. lyophoben Kolloide (J. Perrin, H. Freundlich). Diese Beziehung zwischen dem physi-

[1]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **1**, 291, 331 (1917); Grundriß, 4. Aufl. (Dresden 1919).

[2]) A. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 85 (1905).

[3]) J. Perrin, Journ. de Chim. phys. **3**, 84 (1905).

[4]) H. Freundlich, Koll.-Zeitschr. **3**, 80 (1908); Kapillarchemie (Leipzig 1909), 309.

kalischen Zustand der Phasen und den Eigenschaften der gemischten Systeme genügt jedoch nicht, um sie vollständig zu charakterisieren, denn (das flüssige) Quecksilber gibt mit Wasser und ebenso Oel in Wasser nur ein Suspensionskolloid, während anderseits das (feste) Eisenhydroxyd in hohen Konzentrationen in Wasser als hydrophiles Kolloid angesehen werden muß.

Diese Mängel in dem Versuche, die Ausdrücke lyophile bzw. lyophobe Kolloide und Emulsions- bzw. Suspensionskolloide einander gleichzusetzen, wurden selbst von Wolfgang Ostwald[1]) erkannt und er unternahm daher den Versuch, die dagegen erhobenen Einwände dadurch zu überwinden, daß er die lyophilen Kolloide als „Kolloide höherer Ordnung" ansprach. Er nahm an, daß die Emulsionskolloide keine bloßen Zerteilungen einer Flüssigkeit in einer anderen seien, sondern daß jede der Phasen selbst ein Dispersoid wäre. Wir werden unten sehen, daß diese Ansicht tatsächlich zutrifft.

Uns scheint es, daß der wesentliche Unterschied zwischen lyophilen und lyophoben Kolloiden nicht in dem Aggregatzustand der Phasen gelegen ist, sondern vielmehr darin zu suchen ist, ob die Phasen ineinander löslich sind oder nicht. Wasser (flüssig) und Oel (flüssig) liefern bloß lyophobe Kolloide (Suspensoide), da die beiden Phasen ineinander nicht löslich sind; hingegen ergeben Wasser (flüssig) und Seife (ob fest oder weich) lyophile Kolloide (Emulsoide), da ihre gegenseitige Löslichkeit sehr groß ist.

Die Bedeutung der gegenseitigen Löslichkeit der Phasen für das Verständnis einiger für die Kolloide charakteristischen Erscheinungen hatte schon W. B. Hardy vor mehreren Jahren erkannt[2]). Hardy verwendete den Gedanken der gegenseitigen Lösung zur Erklärung der bei der Gelatinierung von Eiweiß-Wasser-Salz-Mischungen auftretenden Erscheinungen; unter dem Eindrucke des Einwandes, daß die Phasen aber nicht die von der Theorie geforderte konstante chemische Zusammensetzung zeigten, scheint dieser bedeutsame Gedanke zum größten Teil wieder fallen gelassen worden zu sein. Aus Gründen, die noch später klar werden sollen, ist dieser Einwand jedoch nicht zwingend und es scheint eine wirklich eingehende Analyse der hydrophilen Kolloide und ihrer Zustandsänderungen möglich zu sein, wenn wir außer den Vorstellungen von der gegenseitigen Zerteilung der

---

[1]) Wolfgang Ostwald, Koll.-Zeitschr. **11**, 230 (1912).

[2]) W. B. Hardy, Journ. Physiol. **24**, 158 (1899); Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).

Phasen in Graden, die über der molekularen Zerteilung liegen, und der gegenseitigen Löslichkeit der Phasen noch eine dritte Tatsache in Betracht ziehen, nämlich die riesige Viskositätszunahme, die wir beobachten, wenn zwei Flüssigkeiten, die selbst eine geringe Viskosität besitzen oder eine Flüssigkeit und ein fester Körper ineinander zerteilt werden.

Zur Erläuterung des letzten Punktes genügt der Hinweis auf das von Wolfgang Ostwald angeführte Beispiel von Wasser und trockenem Sand, sowie jenes von J. Friedländer und V. Rothmund erwähnte über die Viskosität von ineinander löslichen Flüssigkeiten in der Zone ihrer kritischen Temperatur. Während trockener Sand leicht „rinnt" und reines Wasser eine relativ geringe innere Reibung aufweist, kann feuchter Sand gut geformt werden und die Form behalten. Das Beispiel des wechselseitig löslichen Systems Phenol/Wasser (welches besonders für das Verständnis des kolloiden Verhaltens von Seife/Wasser-Systemen aufklärend ist) wird in Fig. 47 (Taf. 12) illustriert. Die erste Flasche links enthält nur Phenol, das bei 18 ^{0} C (wie jede „reine" Seife bei einer bestimmten Temperatur) eine kristalline Masse vorstellt. Die folgenden Gefäße enthalten gleiche Gewichtsmengen von Phenol mit steigendem Wasserzusatz. Das Phenol kristallisiert nicht mehr; bis zum sechsten Gefäß inklusive werden nur „Lösungen" erhalten, es sind die Lösung von Wasser in Phenol. Das siebente Gefäß zeigt zwei Schichten, zu unterst eine Schicht von Phenol, gesättigt mit Wasser, und darüber eine Lösung von Phenol in Wasser. Bei weiterem Wasserzusatz nimmt letztere Lösung auf Kosten der ersteren zu, bis schließlich, wie das vorletzte Gefäß rechts zeigt, nur eine Lösung von Phenol in Wasser übrig bleibt[1]).

Für die weitere Behandlung unserer Frage ist zunächst die Existenz zweier Typen von Lösungen, nämlich der von Wasser in Phenol und jener von Phenol in Wasser, von Bedeutung. Die physikalischen Konstanten dieser beiden Lösungen sind total verschieden; ebenso verhalten sich beide verschieden gegen Aenderungen in den äußeren Bedingungen (wie Temperaturänderungen) oder Einwirkungen zugesetzter Substanzen (wie Säuren, Basen, Salzen, Indikatoren usw.). Von Wichtigkeit ist ferner das Verhalten eines solchen

---

[1]) Der Versuch im letzten Gefäß stellt eine dem „Aussalzen" der Seifen analoge Erscheinung dar. Zu einer wässerigen Phenollösung wurde gewöhnliches Kochsalz zugesetzt. Das Phenol wurde „ausgesalzen" und es schwimmt nun, analog der ausgesalzenen Seife bei der Seifenfabrikation, eine etwas gelöstes Wasser enthaltende Phenolphase auf der Flüssigkeitsoberfläche.

Systems, wie es im vierten und fünften Gefäß von rechts der Abbildung dargestellt ist, gegen Erhöhungen oder Erniedrigungen der Temperatur. Steigt die Temperatur, so geht die gewässerte Phenolphase in die Lösung von phenoliertem Wasser über. Es ist für Flüssigkeiten charakteristisch, daß ihre Viskosität mit dem Sinken der Temperatur zunimmt. Die erwärmte Lösung von Phenol-in-Wasser zeigt gleichfalls beim Abkühlen eine fortschreitende Zunahme der Viskosität; wie aber Friedländer und Rothmund zuerst bemerkten, zeigt diese Zunahme einen plötzlichen Knick, sobald die kritische Temperatur erreicht ist und die Ausscheidung des Phenols beginnt.

Dieser Knick drückt sich in einem steilen Anstieg der Viskosität aus, die zunächst zunimmt und dann aber sanfter wird, so daß bei weiterer Temperaturerniedrigung die Viskositätskurve sich immer mehr dem normalen Verhalten nähert.

Wir verdanken Wolfgang Ostwald den Hinweis, daß in dieser kritischen Zone, während welcher das Phenol/Wassersystem opaleszent erscheint, wir es in Wirklichkeit mit einem kolloiden System, bestehend aus wasserhaltigem Phenol, das in phenoliertem Wasser dispergiert ist, zu tun haben.

2. Ueber die Theorie der Seifengele.

Wir beabsichtigen nun zu zeigen, daß das vorhin beschriebene Verhalten der Systeme Seife/Wasser, Seife/Alkohol und Seife/X am besten verständlich wird, wenn wir davon ausgehen, daß wir es hier mit einer submikroskopischen Dispersion zweier Materialien zu tun haben, die gegenseitig in einander löslich sind[1]).

Versuchen wir uns eine möglichst einfache Vorstellung von dem zu bilden, was geschieht, wenn eine bestimmte Mischung einer Seife mit irgend einem Lösungsmittel (wie Seife und Wasser, welche bei Siedehitze eine bewegliche Flüssigkeit vorstellt), bei Temperaturernie-

---

[1]) Wir verkennen nicht, daß der Begriff „Lösung" selbst einer Definition bedürftig ist. Da dieser etwas unsichere Grundlagen hat, nehmen wir aus pragmatischen Gründen die Definition Wo. Ostwald's an, der die „echte" Lösungen als Dispersionen zweier Stoffe A und B anspricht, in welchen der Grad der Zerteilung von molekularer oder noch kleinerer Größenordnung ist. Mit A. P. Mathews gesprochen, sagen wir, daß ein Körper A in einem Körper B oder umgekehrt gelöst sei, wenn das Lösungsmittel die Kohäsionskräfte der gelösten Substanzen überwunden hat. Wie Mathews zeigt, liegt der Wirkungsbereich dieser Kräfte in molekularen Dimensionen.

drigung in eine starre, trockene Masse übergeht, so scheint der Gedanke am naheliegendsten zu sein, daß diese Mischung bei hoher Temperatur im wesentlichen eine Lösung von Seife in Wasser vorstellt, die bei Temperaturerniedrigung in eine solche von Wasser in Seife übergeht. Zwischen diesen, durch die Temperatur und die relativen Konzentrationsverhältnisse von Seife und Wasser bestimmten Extremen liegen verschiedene Mischungen von solvatisierter Seife in Seifenwasser und Seifenwasser in solvatisierter Seife. Mit anderen Worten sind diese Verhältnisse identisch mit den Aenderungen in gegenseitig löslichen Systemen vom Typus Phenol / Wasser, Aether/ Wasser oder Protein / Wasser, wie sie von J. Friedländer, V. Rothmund, W. B. Hardy und ihren zahlreichen Nachfolgern untersucht wurden.

Was den Mechanismus der Herstellung unserer Seifensysteme anlangt, so wurden sie zum überwiegenden Teil durch „Auflösen" einer Gewichtseinheit der Seife in einem bestimmten Volumen Wasser bei ziemlich hoher Temperatur dargestellt. Durch Temperaturerhöhung wird die Löslichkeit der Seife in Wasser riesig gesteigert. Während die einfacheren Seifen der Essigsäurereihe, selbst bei relativ niederer Temperatur, leicht wasserlöslich sind, zeigen die höheren Glieder diese Eigenschaft erst bei gesteigerter Temperatur. Die Seife geht im Wasser in Lösung. Die Richtigkeit dieser Behauptung wird durch physikalisch-chemische Beobachtungen erwiesen, die zeigen, daß sich die niederen Seifen selbst bei relativ niedrigen Temperaturen „normal" verhalten, während alle höheren Seifen erst bei genügend gesteigerter Temperatur sich in ihrem osmotischen, elektrischen, optischen Verhalten usw. dem der sog. echten Lösungen nähern (Krafft).

Zur sinnfälligen Illustration dieser Verhältnisse und der Wirkungen der Temperaturherabsetzung, und zwar speziell bei höheren Seifen (welche besonders geeignet sind, Kolloide zu bilden) dienen die Figuren 48 und 49. Fig. 48 zeigt das Ergebnis, wenn die ausscheidende Phase flüssig, Fig. 49 wenn sie fest oder kristallin ist. Die Diagramme bezwecken die Darstellung der Ergebnisse bei Mischung zweier gegenseitig löslicher Substanzen A und B (wie Wasser und Seife oder Alkohol und Seife). Ist B (Seife) in A gut löslich, so entsteht, geeignet gewählte Konzentrationsverhältnisse vorausgesetzt, bei höherer Temperatur eine echte Lösung. Dies ist in den Diagrammen durch den mit A bezeichneten Bereich angedeutet (die Seife ist molekular oder ionisch im Lösungsmittel dispergiert). Die niedrigsten Glieder der Fettsäurereihen bilden auch bei relativ tiefen Temperaturen nur

Systeme dieser Art, die höheren Glieder jedoch nur bei höheren Temperaturen. Der Seifensieder, der seine Produkte durch „Sieden“ herstellt, stellt seine Seifen im wesentlichen in solch echten Lösungen her.

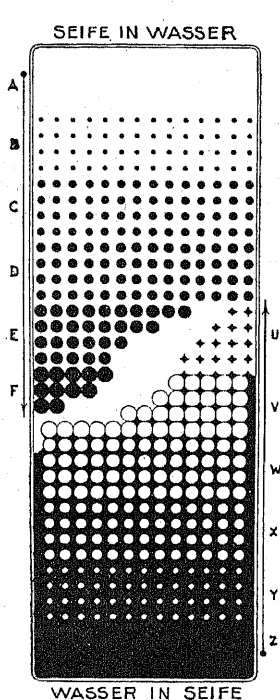
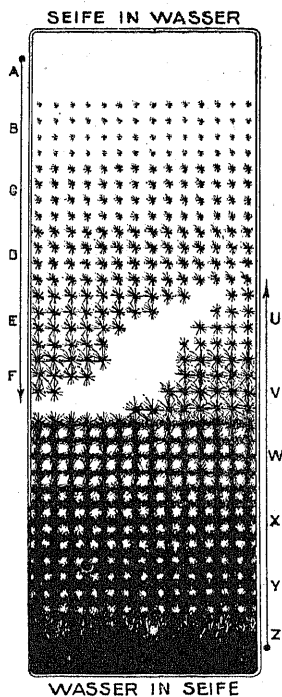



Fig. 48 Fig. 49

Was geschieht nun bei Temperaturerniedrigung? Die Löslichkeit der Seife in Wasser wird merklich verringert. Bei Erreichung des Sättigungspunktes besitzen die Seifenteilchen nicht mehr molekulare Größen, sondern sind von größeren Dimensionen. Wir nähern uns daher mit sinkender Temperatur dem Gebiet der Kolloide oder dem Bereich jener Dispersionen eines Stoffes in einem anderen, indem der Dispersitätsgrad übermolekulare Dimensionen zeigt. Die allmähliche Zunahme der Größe der Seifenteilchen (oder die Zunahme ihrer Anzahl) bei Abnahme der Temperatur wird durch die Bereiche B, C, D, E und F der beiden Diagramme dargestellt.

Soweit wäre aber bloß die Entstehung eines kolloiden Systems durch den gewöhnlichen Vorgang der Uebersättigung und Aneinanderlagerung der früher höher dispergierten Teilchen erklärt. Nun kann eine derartige Aneinanderlagerung sowohl zur Bildung lyophober

(Suspensionskolloide) wie lyophiler (Emulsionskolloide) Kolloide führen. Das lyophobe Kolloid entsteht, wenn das Lösungsmittel in der ausfallenden Phase nicht löslich ist, das lyophile hingegen, wenn es darin löslich ist. Wenn Seife aus einem Lösungsmittel wie Allylalkohol abgeschieden wird, wird die erstere Möglichkeit, bei Abscheidung aus Wasser, Alkohol, Toluol, Benzol usw. aber die letztere erfüllt. Die schwarzen Kreise in der schematischen Fig. 48 oder die schwarzen Kristallmassen in Fig. 49 bedeuten daher bei Erfüllung der letzteren Möglichkeit mehr als einen bloßen Niederschlag reiner Seife; sie bedeuten vielmehr Seife plus einer gewissen Menge von Lösungsmittel (Wasser, Alkohol usw.), das in ihr gelöst ist[1]).

Bei genügend niedriger Temperatur werden die Seifenaggregate so groß oder so zahlreich, daß sie sich berühren und zur Vereinigung kommen. Erfolgt dieser Vorgang in genügender Ausdehnung, so wird das System schließlich im Wesen nichts anderes vorstellen als Seife, in der das ursprüngliche Lösungsmittel gelöst ist (Zone Z der Fig. 48 und 49).

Die nähere Betrachtung unserer beiden Diagramme lehrt, daß zwischen dem oberen Extrem A (Lösung der Seife im Lösungsmittel) und dem unteren Extrem Z (Lösung des Lösungsmittels in der Seife) zwei Hauptzonen gemischter Systeme bestehen: eine an das obere Extrem anschließende Zone (B, C, D, E), welche die Dispersionen von solvatisierter Seife in Seifenlösung, und eine zweite über dem untersten Extrem liegende Zone (Y, X, W, V), welche die Dispersionen von Seifenlösung in solvatisierter Seife umfaßt. Beide gemischten Systeme sind im Grunde entweder Emulsionen oder Suspensionen (je nachdem beide Phasen flüssig oder aber eine fest ist), aber von entgegengesetztem Typus; und als solche besitzen sie (auch bei quantitativ gleicher chemischer Zusammensetzung) gänzlich verschiedene physi-

[1]) Wir treffen hier keine Unterscheidung zwischen derart „gelöstem" Wasser und Kristallwasser. Offenbar sind beide Fälle damit eingeschlossen. Ohne uns weiter auf das Gebiet der theoretischen Chemie begeben zu wollen, neigen wir der Ansicht zu, daß „Lösung" immer eine (chemische) Vereinigung von Lösungsmittel und Gelöstem bedeutet. In den „verdünnten" Lösungen kann dies jedoch in Anbetracht des großen Ueberschusses des reinen Lösungsmittels, dessen Eigenschaften das ganze System beherrschen, vernachlässigt werden. Die Vereinigung zwischen Lösungsmittel und der Substanz X braucht auch nicht nur einer Art zu sein. Die Auflösung von Phenol in Wasser bedeutet eine Art Verbindung beider; die Auflösung von Wasser in Phenol eine ganz andere.

kalische Eigenschaften. Das erstere System entspricht beispielsweise einer Emulsion von Oel in Wasser oder einer Suspension von Quarz in Wasser, das letztere aber einer Emulsion von Wasser in Oel oder einer Dispersion von Wasser in Quarz. Im ersten Falle (wie das Beispiel der Milch zeigt) wird das System sich mit Wasser mischen, Papier benetzen, eine bestimmte Viskosität aufweisen, im zweiten (z. B. Butter) hingegen sich nur mit Oel mischen, Papier fett machen und eine gänzlich andere Viskosität zeigen[1]).

Uns wieder den lyophilen Seifen und unserem Schema zuwendend, ersehen wir, daß wir mit dem Sinken der Temperatur aus dem Bereich A durch die Zonen B, C, D zu immer visköseren, flüssigen, kolloiden „Lösungen" gelangen, die aber alle den Typus „Solvatisierte Seife in Seifenlösung" repräsentieren. In der Zone E kommt es beinahe zur Berührung der aus solvatisierter Seife bestehenden Teilchen und hier ist auch die Viskosität der Flüssigkeit am höchsten. In F erfolgt die Berührung der Teilchen, die nun die kontinuierliche äußere Phase bilden. In diesem Punkte erfolgt der Umschlag in den entgegengesetzten Emulsions- oder Suspensionstypus, das vorhin flüssige Kolloid wird fest oder wie wir sagen: es gelatiniert. Wie wir noch später sehen werden[2]) sind nicht nur die physikalischen Konstanten der beiden Systemtypen, sondern auch ihr Verhalten gegen zugesetzte Stoffe, wie Indikatoren, verschieden.

VI. Definition der Begriffe Hysteresis, Quellung, Verflüssigung, Gelatinierungs- und Solvatationsvermögen, Syneresis, Sol.

Wir wollen nun zeigen, wie die Vorstellung von den Veränderungen der Seifen beim Uebergang aus dem Zustand flüssiger Sole in jenem trockener Gele zur Erklärung verschiedener Eigentümlichkeiten kolloider Systeme verwertet werden kann.

---

[1]) Vgl. damit M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **43**, 468 (1916); Koll.-Zeitschr. **18**, 129 (1916); M. H. Fischer, Fats and Fatty Degeneration (New York 1917), 20.

[2]) Siehe S. 45, ebenso M. H. Fischer, Science **49**, 615 (1919); Chem. Engineer **27**, 271 (1919).

1. Eine der ersten Fragen in dieser Richtung ist jene nach der Natur der Hysteresis, die namentlich beobachtet werden kann, wenn ein Kolloid Temperaturänderungen unterworfen wird. Die Bedeutung der thermischen Vorgeschichte eines kolloiden Systems ist allgemein bekannt. Wird ein lyophiles Kolloid Temperaturänderungen unterworfen, so zeigt es im allgemeinen die Tendenz, die Eigentümlichkeiten seines früheren Zustandes beizubehalten. So erstarrt beispielsweise ein Kolloid beim Abkühlen bei einer bestimmten Temperatur; wird jedoch dasselbe Kolloid nach dem Erstarren wieder erwärmt, so beginnt es nicht bei dieser Temperatur, sondern meistens erst bei einer höheren zu schmelzen. Ganz allgemein gesprochen ist die Kurve der Viskositätszunahme eines lyophilen Kolloides beim Abkühlen nicht identisch mit der der Viskositätsabnahme beim Erwärmen innerhalb des gleichen Temperaturbereiches. Wenn wir uns an die Tatsache erinnern, daß die Konstanten zweier gegenseitig löslicher Substanzen wohl selten dieselben sind und die Geschwindigkeiten, mit welchen sie sich ineinander auflösen, gewöhnlich verschieden sind, so verschwinden viele dieser Schwierigkeiten. Die Fig. 48 und 49 zeigen in schematischer Weise nicht nur die bei Erniedrigung der Temperatur sich in irgend einer Seifenlösung abspielenden Vorgänge, sondern in der unteren Hälfte der Zeichnungen auch die Wirkungen bei Erwärmung eines Gels. Erwärmung der ursprünglichen, solvatisierten Seife der Region Z erhöht die Löslichkeit der Seife in Wasser und es kommt zur Bildung der, aus in solvatisierter Seife dispergierter Seifenlösung, bestehenden kolloiden Dispersion Y. Weitere Temperaturzunahme führt zu den Zwischenstufen X und W, die aber wegen des Bestehenbleibens der solvatisierten Seife als äußere Phase eine höhere Starrheit oder Viskosität aufweisen als jene Systeme gleicher quantitativer Zusammensetzung, die aber auf umgekehrtem Wege durch Herabsetzung der Temperatur, von einem höheren Niveau ausgehend, erhalten wurden. Das Gel zeigt erst dann Zeichen beginnender Verflüssigung, wenn die aus Seifenlösung bestehenden Teilchen in Berührung treten und die äußere Phase bilden wie in den Stufen V oder U. Aus diesen Gründen findet sich die Zone der größten Zweideutigkeit und Hysteresis in den mittleren Teilen des Diagramms (D, E, F u. W, V, U). Ebenso wie es längerer Zeit bedarf, damit Lösungserscheinungen ihren Endwert erreichen, ebenso ist zu erwarten, daß gegenseitig lösliche Systeme, deren äußere Bedingungen verändert wurden, nur langsam ihren endgültigen Gleichgewichtszustand erreichen.

2. Vor einigen Jahren zeigten wir für die Gelatine[1]), daß die Quellung und Verflüssigung dieser Substanz keine identischen Prozesse seien, und letzterer Vorgang nicht etwa eine bloße Fortsetzung des ersteren ist. Wird gewöhnliche Gelatine in Wasser geworfen, so quillt sie bis zu einem gewissen Grade; der Quellungsgrad wird aber durch Zusatz von etwas Säure zum Wasser enorm erhöht. Wäre die Verflüssigung eine bloße Fortsetzung dieser Quellung, so müßte der Zusatz von ein wenig Säure zur Gelatine in der Nähe ihres Gelatinierungspunktes Erstarrung derselben bewirken. In Wirklichkeit bewirkt ein derartiger Zusatz von Säure zu vorhin fester Gelatine Verflüssigung. Wie bereits damals erklärt, ist die erhöhte „Quellung" als ein erhöhtes Vermögen des Körpers, das Lösungsmittel aufzunehmen, anzusehen; die erhöhte Neigung zur Verflüssigung als eine Erhöhung des Dispersitätsgrades des Kolloids.

Die hier entwickelte Vorstellung des lyophilen Kolloids gestattet eine klarere Darstellung dessen, was jene Ansichten zum Ausdruck bringen wollen. Vermehrte Quellung infolge Erhöhung des Hydratations- oder Solvatationsvermögen bedeutet eine erhöhte Löslichkeit des Lösungsmittels in der dispergierten Substanz. Wenn Säure zu Gelatine zugesetzt wird (und mit ihr ein Gelatinesalz bildet), so ist das Wasser in diesem neuen Körper löslicher als in neutraler Gelatine. Man sagt Säure erhöht das Quellungsvermögen des Proteins. Ein Säureprotein ist aber auch in Wasser löslicher als neutrales Protein. Bei geeigneter Wahl der Konzentration des Systems bewirkt die Anwesenheit von Säure, daß das ursprünglich feste System die Tendenz hat, im Zustand der „Lösung" zu verharren, oder allgemeiner gesprochen, die Gelatine erstarrt nicht oder der Zusatz von Säure zu einer vorher festen Gelatine verschiebt das ganze System aus einer unteren Zone Z, Y, X oder W in höhere Zonen wie V oder U.

3. In allen oben beschriebenen Versuchen benützten wir die Bildung eines trockenen Gels als Maßstab des „Gelatinierungsvermögens" eines Kolloids. Es ist klar, daß dieser Ausdruck umfassender ist als der Begriff Solvatationsvermögen. Letzterer bedeutet das Maß für die Löslichkeit des Lösungsmittels in der kolloiden Substanz und ist synonym mit dem Begriff Quellungsvermögen. Gelatinierung jedoch umfaßt nicht nur diesen Wert, sondern noch mehr, nämlich: alles was innerhalb der Zone der Emulgierung einer Lösung

[1]) M. H. Fischer, Science 42, 223 (1915); M. H. Fischer u. M. O. Hooker ebenda 46, 189 (1917); Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 272 (1918); ebenda 40, 292, 303 (1908).

des Kolloids (im Lösungsmittel) in dem solvatisierten Kolloid als äußerer trockener Phase liegt, d. h. in den Fig. 48 und 49 alles bis und einschließlich der Zone V.

4. Ueber dieser Zone jedoch vermag die feste Phase nicht länger die ganze „Lösung“ des Kolloids im Lösungsmittel einzuschließen. Das Kolloid beginnt in diesem Bereich zu „schwitzen“ oder es zeigt, um den Ausdruck Thomas Graham's zu gebrauchen, „Syneresis“. Es liegt noch ein Gel vor, aber es ist nicht mehr trocken. — Wenn die Dispersion einer Flüssigkeit in einem Dispersionsmittel, das ebenfalls flüssig ist, verglichen wird mit der Dispersion einer Flüssigkeit in einer festen (kristallinen) Phase (wie in den Zonen V der Fig. 48 und 49 angedeutet, so wird offenbar die Neigung zum „Auspressen“ der Flüssigkeit größer bei letzterem als bei ersterem System sein. Aus diesem Grunde zeigen die „festeren“ Gele in der Regel früher und stärkere Synärese als die mehr „elastischen“ oder „flüssigen“ Gele. Genügend weit über der Zone U in den Zonen E und F können wir nicht mehr von Synäresis sprechen, das Gel ist in den Solzustand übergegangen.

5. Zum Schluß möchten wir hervorheben, daß dem hier entwickelten Begriff des lyophilen Kolloids keine Beschränkungen bezüglich der Natur des Materials, das solche Systeme aufbaut, auferlegt sind und daß keinerlei Voraussetzungen über die Natur der Kräfte gemacht wurden, die die Stabilität des kolloiden Systems gewährleisten. Dazu tragen im allgemeinen viele oder alle Kräfte, die in Lösungen verschiedenster Art wirksam sind, bei. Dies sei hervorgehoben, weil z. B. über die allmächtigen Wirkungen der elektrischen Ladungen auf die Stabilität der Kolloide im allgemeinen und der lyophilen Kolloide im besonderen, viel geschrieben wurde. Wir wollen durchaus nicht die Bedeutung dieses Faktors in einigen kolloiden Systemen oder unter gewissen Bedingungen leugnen; es ist aber ein zu enger Gesichtspunkt, ihn auf die lyophilen Kolloide allgemein auszudehnen. Obwohl das Spiel der elektrischen Kräfte in aus Seife und Wasser, Protein und Wasser usw. zusammengesetzten Systemen wirksam sein kann, können auf der anderen Seite, wie früher gezeigt wurde, lyophile kolloide Systeme hergestellt werden, in welchen elektrische Faktoren entweder keine Rolle spielen oder gänzlich fehlen. Es wäre wohl, gelinde gesagt, etwas schwierig, die orthodoxen elektrischen Vorstellungen für Systeme zu beschwören, die nichts ent-

halten als Seifen in wasserfreiem Alkohol, Toluol, Benzol, Chloroform oder Aether.

VII. Ueber das Verhalten von Seifen gegen Indikatoren.

Um bei unseren Versuchen an Seifen immer ein jederzeit genau reproduzierbares Ausgangsmaterial zur Verfügung zu haben, gingen wir von der Herstellung „neutraler" Seifen aus, die wir durch Zusatz von genau titrierter Alkalilösung zu den äquivalenten Mengen der aufs sorgfältigste gereinigten Fettsäuren erhielten. Wir erhielten auf diesem Wege viel befriedigendere Resultate als andere Untersucher, welche versuchten, bei Anwesenheit eines Indikators durch Alkalizusatz eine „neutrale" oder „schwach" alkalische bzw. „schwach" saure Seife herzustellen. Wie gezeigt werden soll, sind derartige Indikatormethoden ganz unzuverlässig. Die daraus sich ergebenden Fehlerquellen waren schon lange den praktischen Seifenchemikern bekannt, die schon seit Jahrzehnten die Anwesenheit von „freiem Alkali" oder „freier Fettsäure" in ihren Seifen auf indirektem Wege bestimmen. Die folgenden Beobachtungen beweisen nicht nur die Unzuverlässigkeit solcher Indikatormethoden, sondern deuten auch an, warum sie es sein müssen, und zwar nicht nur in unserem speziellen Beispiel, sondern in allen ähnlichen kolloiden Systemen, wie sie uns in den verschiedensten Typen in der technischen Praxis wie auch in lebenden Zellen unter normalen wie pathologischen Verhältnissen begegnen[1]). Sie liefern daneben auch neuerliche Beweise für die oben vertretenen theoretischen Anschauungen, nach welchen das System „Seife gelöst in einem Lösungsmittel" etwas ganz anderes ist als das System „Lösungsmittel gelöst in Seife".

1. Unsere Hauptschlußfolgerung kann folgendermaßen zusammengefaßt werden: Wird eine „neutrale" Seife durch Zusammenbringen der äquivalenten Mengen von Fettsäure

---

[1]) Es sei hier bemerkt, daß normale Zellen hauptsächlich Systeme von „Wasser gelöst in Eiweiß" vorstellen. Die Anwendung von Indikatoren auf solche Systeme ist in höchstem Maße trügerisch. Unter pathologischen Verhältnissen ändern sich die affizierten Zellen häufig in der Richtung einer „echten" Lösung, d. h. sie haben die Tendenz, in das System „Protoplasma gelöst in Wasser" überzugehen. Die Anwendung von Indikatoren wird dann zuverlässiger; es gilt dies aber nur für jene Teile der Zelle, welche den Typus einer „echten" Lösung aufweisen.

und Alkali hergestellt, so verhält sie sich gegen einen Indikator, wie etwa Phenolphthalein, je nach dem Wassergehalt des Systems entweder sauer, neutral oder alkalisch.

Zur Illustration möge das Verhalten einer konzentrierteren Natriumoleatlösung besprochen werden, die durch Behandlung eines Mols der Fettsäure mit einem Liter Normalnatronlauge erhalten wurde (was einer ca. 30prozentigen „Lösung“ der Seife in Wasser entspricht). Phenolphthalein, das dieser konzentrierten Natriumoleatlösung zugesetzt wird, bleibt farblos (unterer Teil der Eprouvette in Fig. 50, Taf. 12). Sobald aber Wasser zugesetzt wird, beginnt sich diese farblose Mischung rötlich zu färben, um bei weiterer Verdünnung tief rot zu werden (oberer Teil der Proberöhre in Fig. 50).

Dies gilt im allgemeinen für alle Seifen (ausgenommen die niedrigsten Glieder der Fettsäurereihe, wie die Formiate, Azetate usw.), obgleich sich die höheren Glieder der Fettsäurereihe wegen ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser für Demonstrationszwecke besser eignen als die niedrigeren. Wird Phenolphthalein zu einem chemisch neutralen (sowohl als Gel als auch als flüssiges Gemisch vorliegenden) Natriumpalmitat oder -stearat / Wasser-System zugesetzt, so werden die flüssigen Teile des Gemisches tief rot gefärbt, während die in der Flüssigkeit schwimmenden festen Seifenmassen ungefärbt bleiben.

Die gewöhnliche Erklärung, die der physikalische Chemiker für solche Fälle gibt, beruht auf der Annahme, daß die Hydrolyse in verdünnten Seifenlösungen stärker ist als in den konzentrierten, und da Natriumhydroxyd als stärkeres Alkali die Azidität der Oelsäure überwiegt, so zeigt der Indikator sofort den Ueberschuß der Hydroxylionen an.

Ohne die Einwände, welche gegen eine derartige Erklärung erhoben werden können (und die im besten Fall nur einem kleinen Teil der sich abspielenden Vorgänge Rechnung trägt), aufzuzählen, scheint es uns zur befriedigenden Aufklärung des ganzen Erscheinungskomplexes notwendig, an die oben diskutierte physikalische Konstitution der lyophilen Kolloide zu erinnern und bei den Seifen im besonderen zu unterscheiden zwischen dem Verhalten der Teile des Systems von der Zusammensetzung „Wasser gelöst in Seife“ und jener von der Zusammensetzung „Seife gelöst in Wasser“. Beide sind gänzlich voneinander verschieden und wenn die Indikatormethoden im letzteren Falle anwendbar sind, so müssen sie es nicht (und sind es auch nicht) im ersteren sein. Die sog. konzentrierten Seifenlösungen sind

im wesentlichen Lösungen des Lösungsmittels in der Seife, während die verdünnteren Systeme den entgegengesetzten Typus vorstellen, und demnach können die physikalisch-chemischen Methoden und Gesetze der verdünnten Lösungen nur in diesem letzteren Fall angewendet werden.

Wenn daher Phenolphthalein auf die frische Schnittfläche z. B. eines Natriumstearatgels gebracht wird, so bleibt das Gerüstwerk des Gels (d. h. der „Wasser in Seife-Anteil" des Systems) ungefärbt, während der Inhalt dieses Gerüstwerks (der „Seife in Wasser"-Anteil) tief rot gefärbt wird. Ein Tropfen Phenolphthalein, der auf ein zehnprozentiges Natriumstearat-Wassergel aufgetropft wird, bleibt farblos. Wird das Gel hingegen leicht gepreßt (wobei die von hydratisierten Natriumstearatwänden umschlossene „Seife in Wasser"-Lösung durch Zerreißen dieser Wände ausgepreßt wird), so färbt sich der Tropfen sofort tief rot. Jedes andere feste Seife/Wasser-System verhält sich in ähnlicher Weise.

Eine andere Variante des Versuchs ist folgende: Eine konzentrierte Lösung von Natriumoleat oder einer anderen Seife, die bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenolphthalein keine Färbung gibt, wird erwärmt; die Mischung färbt sich rötlich. Wenn man einerseits dies gewöhnlich auf die Erhöhung der Hydrolyse beim Erwärmen zurückführt, so ist anderseits zu beachten, daß eine solche Temperaturänderung eine Umkehrung des Systems bedingt, indem die Lösung des Lösungsmittels in der Seife in eine solche der Seife im Lösungsmittel übergeht.

Um für unsere Versuchszwecke sicher „saure" und „alkalische" Seifen zu erhalten, fügten wir zu unseren chemisch „neutralen" Seifen große Ueberschüsse von freier Fettsäure bzw. von Alkali hinzu. Wird freie Fettsäure der Seife zugesetzt, so wird sie darin rasch emulgiert und gibt eine Mischung, die visköser und ebenso durchsichtig ist wie das ursprüngliche Seifengel. Phenolphthalein, das der Mischung zugesetzt wird, bleibt farblos. Trotzdem wir es hier aber mit einer offenbar „sauren" Seife zu tun haben, wird die Mischung bei Verdünnung mit Wasser zunächst rosa und bei weiterem Wasserzusatz tiefrot gefärbt. Wird umgekehrt Natriumhydroxyd im Ueberschuß zugesetzt, so kann die Mischung einen rötlichen Ton annehmen; dies hat aber seinen Grund darin, daß der Ueberschuß von Natriumhydroxyd hydratisiert ist und sich in emulgierter Form in der chemisch neutralen Seife ausscheidet[1]). Nicht die hydratisierte Seife, sondern das

[1]) Vgl. S. 54 über das Aussalzen der Seifen.

hydratisierte Natriumhydroxyd bedingt die Rotfärbung. Wird statt des Natriumhydroxyds Natriumchlorid verwendet, so erfolgt keine Rotfärbung des Systems. Es erfolgt zwar auch eine Hydratation des Neutralsalzes und die Mischung wird visköser, genau so wie beim Zusatz von Natriumhydroxyd; da aber Natriumchlorid neutral und die Seife in Salzwasser unlöslich ist, erfolgt keine Farbänderung des Indikators.

2. Wir heben diese Dinge besonders hervor, da es in der chemischen Praxis häufig von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das untersuchte System von „saurer", „alkalischer" oder „neutraler" Reaktion ist. Die obigen Beobachtungen sollen zeigen, wie vorsichtig man sein muß, auf Grund der Anwendung der Indikatormethode (oder anderen Methoden zur Ermittlung der Wasserstoff- oder Hydroxylionenkonzentration) auf derartige Systeme, wie sie die lyophilen Kolloide darstellen, irgendwelche Schlußfolgerungen zu ziehen. Die Indikatormethode ist wohl für jene Teile des Systems von der Zusammensetzung: „X-gelöst-in-Wasser" anwendbar, über die Anteile von der Zusammensetzung: „Wasser-gelöst-in-X" braucht sie aber nichts auszusagen.

Beim Kaltprozeß der Seifenfabrikation werden bei den gewöhnlich gewählten Mengenverhältnissen von Fett (oder Fettsäure), Alkali und Wasser nur Systeme des Typus „Wasser in Seife" erhalten. Dasselbe gilt für die abgekühlten Produkte des Heißverfahrens, gleichgültig ob die Seife (durch NaCl) ausgesalzen wurde oder nicht. Während des Siedens stellt die Seife eine Mischung der Systeme „Wasser in Seife" und „Seife in Wasser" vor. Wird ein Indikator einem solchen System bei höherer Temperatur zugesetzt, so kann so viel gesagt werden: jede kochende Seife, die sich gegen Phenolphthalein eben alkalisch erweist (deutliche Rotfärbung) wird beim Abkühlen weniger alkalisch (farblos). Sie kann dann noch freie Fettsäure enthalten; freies Alkali enthält sie aber sicher nicht.

Die bedeutungsvollen Anwendungen dieser Grundsätze auf verschiedene Vorgänge und Probleme der Biologie und Medizin wurden bereits angedeutet[1]). Wir werden später noch darauf zu sprechen kommen[2]). Vorläufig sei betont, daß die in den festen Geweben des Körpers (und die meisten im Hauptteil des

[1]) Vgl. M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 2. Aufl. (New York 1915), 324, 512, 629; 3. Aufl. (New York 1921), 368, 642, 765.

[2]) Siehe den später erscheinenden III. Teil dieser Seifenstudien.

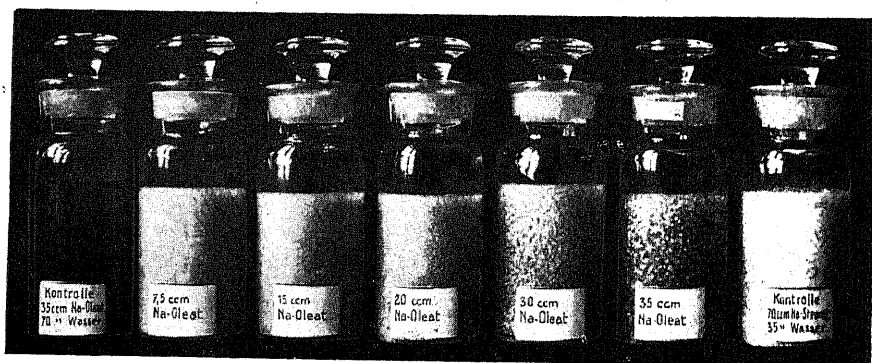



Fig. 51

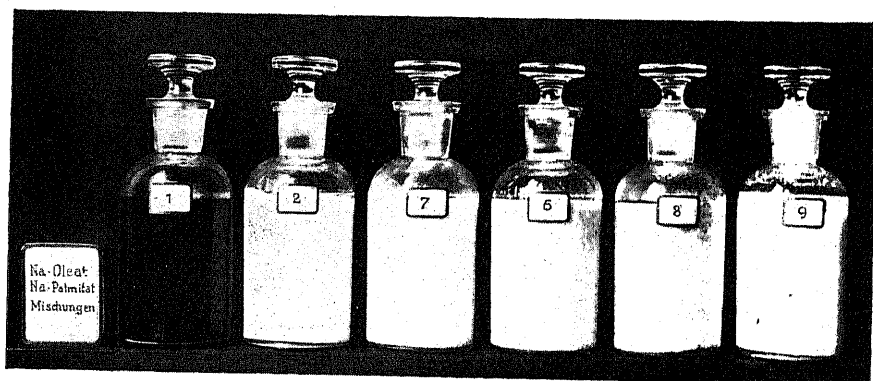



Fig. 52

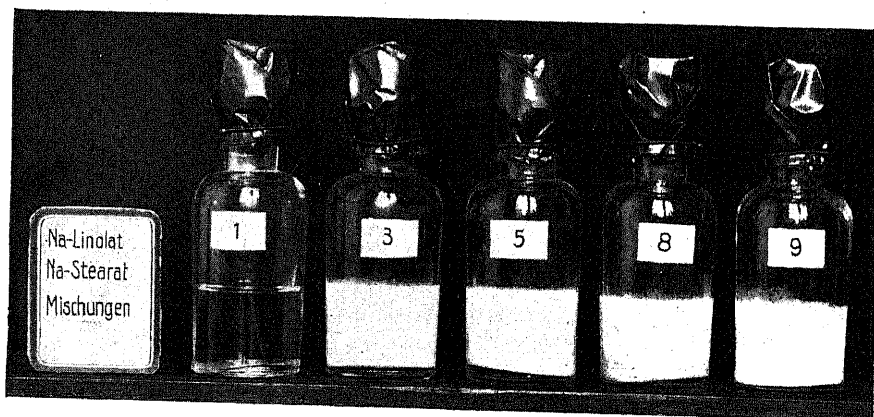



Fig. 53

Blutes und der Lymphe) erfolgenden Reaktionen Vorgänge sind, die sich in einem den konzentrierten Seifen ganz analogem Medium abspielen. Anderseits gehen die in den wässerigen Ausscheidungen des Körpers (Harn, Schweiß) sich abspielenden Reaktionen in einem den verdünnten Seifen analogen System vor sich. Nur bei diesen letzterwähnten Systemen sind Indikatormethoden mit Zuverlässigkeit anwendbar. Im ersten Fall ist, falls man sie überhaupt anwenden will, größte Vorsicht am Platz. Leider wird das Protoplasma von den Biochemikern und Biologen gewöhnlich als ein System angesehen, das einer verdünnten Lösung analog sei.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen führen aber nebenbei noch zu einer weiteren interessanten Schlußfolgerung. In den meisten Fällen werden die Farbenänderungeu der Indikatoren auf das Konzentrationsverhältnis der elektrisch geladenen Hydroxyl- und Wasserstoffionen zurückgeführt. Wenn diese Annahme für Phenolphthalein (oder irgend einen anderen Indikator, dessen Wirksamkeit in dieser Weise erklärt wird) gilt und besonders weiter noch angenommen wird, daß derartige Indikatoren bei konzentrierten lyophilen Systemen angewendet werden können, dann ist der Schluß unvermeidlich, daß solch konzentrierte Systeme keine derartigen Ionen enthalten. Dies ist von Bedeutung, weil sich die lebende Substanz, (normales Protoplasma) nicht wie gewöhnlich angenommen wird, wie ein wenig Kolloide enthaltendes Wasser, sondern wie ein etwas Wasser enthaltendes Kolloid verhält[1]. Ist dies richtig — und alle experimentellen Befunden sprechen dafür — dann ist jenes Material, das wir lebende Substanz nennen, unter normalen Umständen wahrscheinlich ebenso elektrisch indifferent, wie eine konzentrierte Seifenlösung, ein Schluß, der nicht übersehen werden darf, in einer Zeit, in der die Erklärung fast jedes wichtigen Lebensvorganges in irgend einem elektrischen Begriff gesucht wird. Es möge diese Kritik nicht mißverstanden werden. Elektrische Potentialdifferenzen, Ionisation usw. kommen auch in der lebenden Substanz vor, aber sie sind wahrscheinlich eher das Ergebnis und der Ausdruck von Schädigungen der betroffenen Struktur als des normalen Lebens selbst.

---

[1]) M. H. Fischer, Das Oedem, deutsch von K. Schorr und Wo. Ostwald (Dresden 1910), 192; Oedema and Nephritis, 3. Aufl. (New York 1921), wo Angaben über die ersten Arbeiten über dies Thema zu finden sind.

VIII. Ueber den physikalischen Zustand von Seifengemischen.

Wir haben gesehen, daß verschiedene Seifen sich in ihrem absoluten Gelatinierungsvermögen unterscheiden. Linolate nehmen weniger von den verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. von Wasser) auf, als die chemisch entsprechenden Mengen von Oleaten und letztere wieder weniger als Stearate. Innerhalb der Essigsäurereihe sind die niederen Glieder weniger hydratisiert als die höheren. Es erhebt sich nun die Frage, was geschieht, wenn zwei Seifen von verschiedenem Hydratationsvermögen um ein gegebenes Volumen Wasser in Wettbewerb treten, eine Frage, die in erster Linie dann von technischem Interesse ist, wenn aus der Fabrikpraxis mit einer beschränkten Wassermenge und einem, aus irgend einem gewöhnlich gemischten Glyzerid erhaltenen Fettsäuregemisch Seife hergestellt wird.

Zur Beantwortung dieser Frage versetzten wir eine heiße Natriumstearatlösung mit steigenden Mengen von heißem Natriumoleat. Nach gründlichem Mischen bei Siedehitze wurden die Seifen auf 18° C abgekühlt (Fig. 51 [Taf. 13], Tab. XXII). Wie das erste Gefäß links (Fig. 51) zeigt, stellt Natriumoleat selbst bei der höchsten in dieser Reihe verwendeten Konzentration eine bewegliche Flüssigkeit vor. Das letzte Gefäß rechts zeigt, daß das Natriumstearat bei der gewählten Konzentration fest ist. Die zwischen diesen beiden Extremen liegenden Mischungen zeigen, daß die Anwesenheit von Natriumoleat der Verfestigung entgegenwirkt. Selbst nach monatelangem Stehen werden die Mischungen nicht fest.

Tabelle XXII.

Natriumoleat-Natriumstearat-Gemische.

1.	35 ccm	m/2 Natriumoleat	+ 70 ccm	H_2O (Kontrolle)	
2.	7,5 „	„ „	+ 27,5 „	„	+ 70 ccm m/10 Natriumstearat
3.	15 „	„ „	+ 20 „	„	+ 70 „ „ „
4.	20 „	„ „	+ 15 „	„	+ 70 „ „ „
5.	25 „	„ „	+ 10 „	„	+ 70 „ „ „
6.	30 „	„ „	+ 5 „	„	+ 70 „ „ „
7.	35 „	„ „	+ 70 „	m/10 Natriumstearat	
8.	35 „	H_2O	+ 70 ccm	m/10 Natriumstearat (Kontrolle)	

Ein zweiter Versuch bestand im Zusatz von Natriumoleat zu Natriumpalmitat. Die Zusammensetzung dieser in der Siedehitze hergestellten Gemische gibt Tabelle XXIII an. Während Natriumpalmitat bei 18° (Fig. 52, Taf. 13) eine feste weiße Masse bildet, hemmt der Zusatz

von Natriumoleat die Verfestigung und zwar in umso höherem Maße als seine Konzentration in der Mischung zunimmt. In den größere Oleatmengen enthaltenden Gemischen schwimmt das Natriumpalmitat in Form seidenartiger Nadeln in einem flüssigen Medium.

Tabelle XXIII.
Natriumoleat-Natriumpalmitat-Gemische.

1.	35 ccm m/2 Natriumoleat	+ 70 ccm H_2O (Kontrolle)	
2.	5 „ » »	+ 30 „ »	+ 70 ccm m/10 Natriumpalmitat
3.	10 „ » »	+ 25 „ »	+ 70 „ » »
4.	15 „ » »	+ 20 „ »	+ 70 „ » »
5.	20 „ » »	+ 15 „ »	+ 70 „ » »
6.	25 „ » »	+ 10 „ »	+ 70 „ » »
7.	30 » » »	+ 5 „ »	+ 70 „ » »
8.	35 „ » »	+ 70 „ m/10 Natriumpalmitat	»
9.	35 „ H_2O	+ 70 ccm m/10 Natriumpalmitat	

In einer dritten Versuchsreihe wurden Natriumlinolat — Natriumstearatgemische untersucht (Tab. XXIV und Fig. 53, Taf. 13). Das Linolat mit seinem geringen Gelatinierungsvermögen herrscht wieder in den Gemischen vor. Während reines Stearat fest ist, bewirkt steigender Zusatz von Linolat die Bildung immer weicherer und schließlich flüssiger Systeme.

Tabelle XXIV.
Natriumlinolat-Natriumstearat-Gemische.

1.	35 ccm m/2 Natriumlinolat	+ 70 ccm H_2O (Kontrolle)	
2.	5 » » »	+ 30 »	„ + 70 ccm m/10 Natriumstearat
3.	10 » » »	+ 25 »	„ + 70 » » »
4.	15 » » »	+ 20 »	„ + 70 » » »
5.	20 » » »	+ 15 »	» + 70 „ » »
6.	25 » » »	+ 10 »	» + 70 » » »
7.	30 » » »	+ 5 »	„ + 70 „ » »
8.	35 » » »	+ 70 „ m/10 Natriumstearat	»
9.	35 „ H_2O	+ 70 „ m/10 Natriumstearat	

Schließlich wurden Gemische zweier Seifen derselben Reihe, nämlich Natriumkaprylat und -stearat, untersucht (Tab. XXV und Fig. 54, Taf. 14). Der physikalische Zustand der Gemische wird wieder von der Seife mit dem geringeren absoluten Gelatinierungsvermögen beherrscht.

Diese Versuche zeigen, daß der Charakter irgend eines Seifengemisches vorwiegend von der Seife mit n i e d r i g e r e m absoluten Gelatinierungsvermögen bestimmt wird. Zur Aufklärung dieses Verhaltens sei darauf hingewiesen, daß die einfacheren Seifen oder die

Tabelle XXV.

Natriumkaprylat-Natriumstearat-Gemische.

1.	30 ccm	4 m Natriumkaprylat	+ 70 ccm H_2O (Kontrolle)	
2.	1 „	4 „ „	+ 29 „ „	+ 70 ccm m/10 Natriumst.
3.	2,5 „	4 „ „	+ 27,5 „ „	+ 70 „ „ „
4.	5 „	4 „ „	+ 25 „ „	+ 70 „ „ „
5.	10 „	4 „ „	+ 20 „ „	+ 70 „ „ „
6.	15 „	4 „ „	+ 15 „ „	+ 70 „ „ „
7.	20 „	4 „ „	+ 10 „ „	+ 70 „ „ „
8.	25 „	4 „ „	+ 5 „ „	+ 70 „ „ „
9.	30 „	4 „ „	+ 70 „ m/10 Natriumstearat	
10.	30 „	H_2O + 70 ccm m/10 Natriumstearat.		

niedrigsten Seifen in einer Reihe den gewöhnlichen „Salzen“ des Physikochemikers näher stehen, als die komplexeren oder höheren Seifen. Die niederen Seifen „salzen“ ebenso wie Neutralsalze, die Seilenlösungen zugesetzt werden, die höheren Seifen aus. Darüber soll noch unten gesprochen werden[1]).

IX. Ueber die Reversibilität bei Seifen.

1. Wir beobachteten schon früh, daß die physikalischen Konstanten der Seifen der Erdalkali- und Schwermetalle andere waren, wenn diese Seifen durch Fällung der Natrium- oder Kaliseife mittelst eines Salzes des schwereren Metalls dargestellt werden, als wenn bei der Herstellung direkt von der Fettsäure und dem entsprechenden Metallhydroxyd oder Oxyd ausgegangen wurde. Wir schrieben diese Unterschiede einer Verunreinigung der Schwermetallseife mit gewöhnlicher Seife zu. Jedenfalls haben wir es im ersten Fall immer mit einem in Gleichgewicht befindlichen Gemisch zweier Seifen zu tun. Zwecks eingehenderer Untersuchung unternahmen wir die folgenden Versuche über die Ueberführung der Seifen der Erdalkali- und Schwermetalle in Alkaliseifen unter Zuhilfenahme von Alkalihydroxyden.

Die Ergebnisse der Versuche bei einer Reihe von Oleaten mögen hier mitgeteilt werden. Verschiedene hydratisierte Oleate (deren Beschreibung sich in Tabelle III vorfindet), wurden in äquivalenten Mengen getrennt in Gefäße eingebracht. Die tatsächlich vorhandenen Mengen betrugen:

---

[1]) Vgl. S. 54.

Magnesiumoleat	5,1 g	Bleioleat . . .	4,2 g
Kalziumoleat .	3,8 g	Quecksilberoleat	4,2 g
	Bariumoleat 3,6 g		

Die Seifen wurden mit 10 ccm Normalkalilauge überschichtet, einer Menge, die, falls es möglich wäre, genügen müßte, die gesamte Schwermetallseife in Kaliseife überzuführen.

Das Aussehen der Seifen unmittelbar nach Zusatz des Alkalis zeigt die obere Reihe der Fig. 55 (Taf. 14). Spätestens eine Stunde danach begannen alle Seifen zu quellen und bedeckten sich mit gelatinösen Häutchen. Diese Umwandlung in Kaliumoleat erfolgte besonders bei den Magnesium- und Bleiseifen sehr rasch; sie erfolgte aber auch bei den anderen Seifen, so daß nach einer Stunde überall genug Kaliseife gebildet war, um die über den Metallseifen stehende Flüssigkeit zur Bildung permanenter Schäume zu befähigen.

Diese Veränderungen gehen schon in der Kälte und beim ruhigen Stehen der Reaktionsgemische vor sich. Immerhin wird der Vorgang durch Erhitzen und Schütteln beschleunigt. Wie die untere Reihe in Fig. 55 zeigt (sie zeigt das Aussehen der Mischungen nach 48 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur), findet überall im beträchtlichen Ausmaße eine Rückbildung in das Kaliumoleat statt. Ueberall wurde genug davon gebildet, um den Systemen eine gelatinöse Beschaffenheit zu verleihen.

Ein analoger Versuch bezweckte die Umwandlung von Erdalkali- und Schwermetallstearaten mittelst Natriumhydroxyds in Natriumstearat (Fig. 56, Taf. 15). Die in den Versuchen angewendeten äquivalenten Mengen hydratisierter Stearate betrugen:

Magnesiumstearat	9,60 g	Quecksilberstearat	8,65 g
Kalziumstearat .	7,05 g	Bleistearat . . .	7,30 g
	Bariumstearat 5,87 g		

Nach Zusatz des Natriumhydroxydes wurden die Mischungen eine Stunde hindurch bei 75° C gehalten. Wie die untere Reihe der Fig. 56 zeigt, ist die Umwandlung in Natriumstearat so weitgehend, daß alle Gemische feste Gele bilden.

2. Diese Versuche über die Umkehrung der Seifen sind darum für uns von größtem Interesse, weil das kolloidchemische Verhalten der Seifen jenem der Proteine in lebenden Zellen sehr ähnlich ist. Die Schwermetallseifen sind den Schwermetallverbindungen der Eiweißkörper vergleichbar, die bei Vergiftung der lebenden Zellen mit Blei, Quecksilber usw. gebildet werden. Ebenso wie die Schwermetallseifen

in die Seifen der Leichtmetalle überführt werden können, ebenso können mit Schwermetallen vergiftete Zellen durch Anwendung geeignet gewählter Salze der Leichtmetalle ihren Normalzustand entgegengeführt werden [1]).

Bei gewissen Verfahren in der Seifenindustrie wird seit langem von den hier mitgeteilten Tatsachen empirisch Gebrauch gemacht. Anstatt die Fette mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd zu hydrolysieren, hydrolysiert man häufig mit Kalziumhydroxyd. Es kommt dann zur Bildung von Kalziumseifen von geringer oder gar keiner reinigenden Wirkung. Diese Kalziumseifen werden dann durch Behandlung mit Natrium- oder Kaliumkarbonat in die entsprechenden Natron- oder Kaliseifen überführt.

X. Ueber das „Aussalzen" der Seifen.[2])

Wir sahen bisher[3]), daß die Absorption von Wasser durch verschiedene reine Seifen (und daher ihr physikalischer Zustand) erstens bei einer gegebenen Fettsäure von der Natur der Base oder zweitens bei einer gegebenen Base von der Natur der Fettsäure abhängt. In diesem Abschnitte soll nun der Einfluß des Zusatzes verschiedener Elektrolyte auf den physikalischen Zustand der Seifen untersucht werden. Zunächst wollen wir die Wirkung verschiedener Salze auf eine bestimmte Seife und dann den Einfluß eines bestimmten Salzes auf verschiedene Seifen betrachten. Die aus dieser Untersuchung gewonnenen praktischen und theoretischen Konsequenzen sollen dann mit verschiedenen empirischen Erfahrungen der technischen Praxis und verwandten wissenschaftlichen Ergebnissen auf diesem Gebiete in Beziehung gesetzt werden.

1. Ueber die „Aussalzung" von Kaliumoleat.

Das in unseren Versuchen verwendete Kaliumoleat wurde durch Zusammenbringen von einem Gramm-Mol (= 282.27 g) Oelsäure mit einem Liter Normalkalilauge hergestellt. Sowohl die Oelsäure als die Kalilauge wurden am Wasserbad auf 100° erwärmt und dann

---

1) Siehe den später erscheinenden III. Teil dieser Studien.

2) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **48**, 143 (1918); ebenda **49**, 615 (1919); Chem. Engineer **27**, 225, 253 (1919). Auch den III. Teil dieser Studien.

3) Vgl. S. 8 und 9, ebenso M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Chem. Engineer **27**, 155 (1919); ebenda **27**, 184 (1919).

erstere in die Lauge eingegossen. Die Mischung wurde solange gerührt und erwärmt, bis eine klare, viköse Flüssigkeit resultierte. Auf die Standardlösung beziehen sich die im folgenden beschriebenen Versuche. Dieselbe verhielt sich bei Zimmertemperatur gegen Lackmuspapier stark alkalisch, Phenolphthalein blieb ungefärbt[1]).

1. Zunächst erprobten wir die Wirkungen des Zusatzes verschiedener Wassermengen zu unserer Standardlösung. Unsere Vorratslösung hatte bei gewöhnlicher Temperatur (18 ^{0} C) Syrupkonsistenz. Wasserzusatz hatte lediglich eine Verminderung der Viskosität im Gefolge.

2. Ferner untersuchten wir die Wirkung des Zusatzes zunehmender Alkalimengen (KOH, NaOH und NH_4OH) zur Standardlösung. Während vom chemischen Standpunkt die Herstellungsart eines Gemisches bedeutungslos ist, ist diese, wie noch später besprochen werden wird, vom physikalischen Standpunkt nicht gleichgültig. Wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil vermerkt ist, wurden unsere Gemische nach der aus den Tabellen ersichtlichen Reihenfolge hergestellt. So z. B. geschah die Herstellung der Mischungen in Tab. XXVI in der Weise, daß die Seife zuerst mit Wasser versetzt und gemischt wurde; hierauf wurde KOH-Lösung zugesetzt und wieder gemischt. Wo nicht anders bemerkt, wurden alle Kombinationen bei Zimmertemperatur hergestellt, welche zur Zeit unserer Untersuchungen (Winter 1917 und 1918) nahe bei 18^0 C lag. Die gegebenen Beschreibungen und Photographien beziehen sich auf das Aussehen der Gemische nach 24 Stunden.

Tab. XXVI u. Fig. 57 (Taf. 15) zeigen die Wirkung des Zusatzes von Kaliumhydroxyd. Die Kontrollösung mit Wasserzusatz stellt eine bewegliche Flüssigkeit vor. Die ersten Zusätze von KOH bedingen eine Viskositätszunahme (Röhrchen 1—4). Weiterer Zusatz führt zu einer Dehydratation der Seife, die so weit geht, daß schließlich die Seife als dünne Schicht auf der Oberfläche des Dispersionsmittels schwimmt (Röhrchen 10).

Aehnlich ist die Wirkung des Zusatzes von Natriumhydroxyd zu unserer Standardlösung von Kaliumoleat (Tab. XXVII und Fig. 58, Taf. 15). Zunächst erfolgt eine fortschreitende Zunahme der Viskosität bis zur Bildung eines schönen Gels. Weiterer Zusatz führt schließlich, wie bei KOH-Zusatz, zur Trennung von Seife und Wasser.

---

[1]) Siehe die Bemerkungen über die Bedeutung der Indikatormethoden bei Seifensystemen S. 45.

Tabelle XXVI. Kaliumoleat—Kaliumhydroxyd.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm 5 n KOH	flüssig
2.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ 5 „	„
3.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ 5 „	Gel
4.	5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ 5 „	„
5.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ 5 „	beginnende Dehydratation und Abscheidung
6.	5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ 5 „	zunehmende „ „ „
7.	5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ 5 „	„ „ „ „
8.	5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 5 „	„ „ „ „
9.	5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ 5 „	„ „ „ „
10.	5 „ „ + 10 „ 5 n KOH	starke „ „ „
11.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig „ „ „

Tabelle XXVII. Kaliumoleat—Natriumhydroxyd.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9,5 ccm H_2O + 0,5 ccm 5 n NaOH	flüssig
2.	5 „ „ + 9 „ „ + 1 „ 5 „	„
3.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ 5 „	Gel
4.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ 5 „	beginnende Dehydratation und Abscheidung
5.	5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ 5 „	zunehmende „ „ „
6.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ 5 „	„ „ „ „
7.	5 „ „ + 10 „ 5 n NaOH	starke „ „ „
8.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig „ „ „

Fig. 54

Fig. 55

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

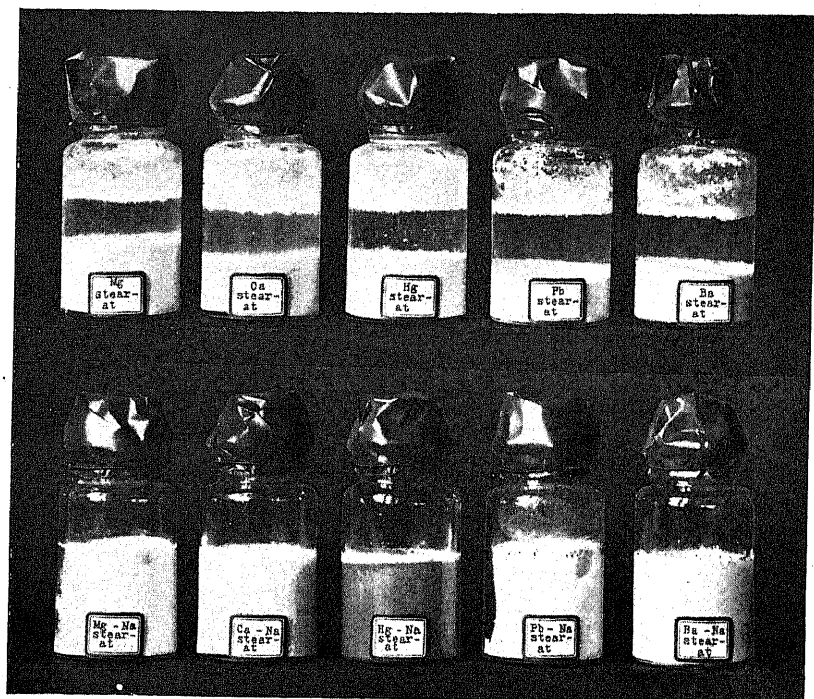



Fig. 56

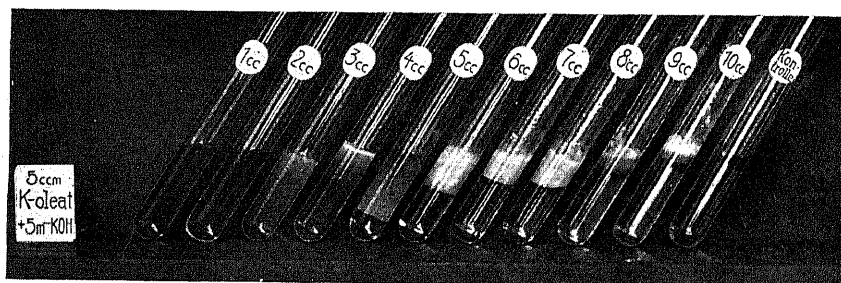



Fig. 57

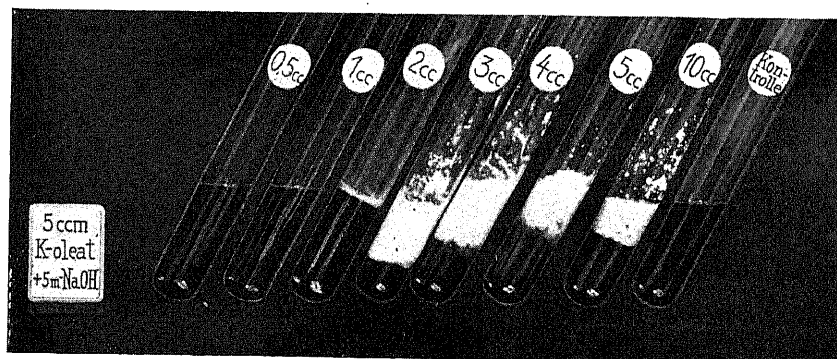



Fig. 58

Anders liegen die Dinge beim Zusatz von Ammoniumhydroxyd (Tab. XXVIII, Fig. 59, Taf. 16). Selbst bei Zusatz hoher Konzentrationen, die über jenen in der Tabelle angeführten liegen, erfolgt weder Gelbildung noch eine Abscheidung der Seife. Die Gründe dieses Verhaltens werden noch erörtert werden.

3. Wir verglichen dann die Wirkungen verschiedener Salze mit gemeinsamer Base und verschiedenen Säureradikalen. Zwar wählten wir aus Gründen der Einfachheit eine Reihe von Kalisalzen.

Die Wirkungen der Halogene sind aus den Tab. XXIX, XXX, XXXI und XXXII ersichtlich. Die Fig. 60 und 61 (Taf. 16) illustrieren die Wirkungen des Chlorids und Bromids. Daraus geht klar hervor, daß sich diese Salze im allgemeinen wie die oben beschriebenen Hydroxyde verhalten. Mit zunehmender Konzentration ist zunächst in allen diesen Reihen eine Zunahme der Viskosität bis zur Bildung einer steifen Gallerte zu beobachten. Bei weiterem Salzzusatz nimmt die Viskosität ab, es tritt eine leichte Trübung auf und dann erfolgt eine Trennung der Seife vom Dispersionsmedium. Schließlich schwimmt die Seife als eine praktisch trockene, weiße Masse auf dem darunter befindlichen klaren Dispersionsmittel. Es scheinen zwar in quantitativer Hinsicht einige Differenzen in der Wirksamkeit der vier Halogene zu bestehen. Jedoch mögen diese in fast unvermeidlichen experimentellen Fehlern gelegen sein, da es bei Herstellung dieser Systeme außerordentlich schwierig ist, die Mischungsbedingungen ihrer Geschwindigkeit und ihrem Grade nach in jedem Falle so gleich zu gestalten, wie es für die Erzielung absolut gleicher Wirkungen in diesen Systemen notwendig ist.

Von den übrigen einbasischen Kaliumsalzen wurden die Wirkungen des Nitrats, Rhodanids und Azetats studiert. Kaliumnitrat hat eine ganz ähnliche Wirkung wie Kaliumchlorid (Fig. 62 [Taf. 16] und Tab. XXXIII, XXXIV). Mit zunehmender Konzentration gelatiniert die Seife zunächst und dann erweicht sie; jedoch ist die Löslichkeit des Kaliumnitrats so beschränkt, daß es, wie die Mischungen 9 u. 10 der Tab. XXXIV zeigen, zur Bildung von Nitratkristallen in den Proberöhren kommt, ehe noch eine tatsächliche Dehydratation und Abscheidung der Seife aus dem Lösungsmittel erfolgt ist.

Sehr deutlich ist die Reihenfolge der Erscheinungen Gelbildung, Verflüssigung, Dehydratation und Ausscheidung der Seife aus dem klaren Dispersionsmittel beim Kaliumrhodanid zu beobachten (Tabellen XXXV, XXXVI, XXXVII und die letzterer Tabelle entsprechende Fig. 63, Taf. 17).

Tabelle XXX. Kaliumoleat—Kaliumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm 2 m KCl	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ 2 „	viskös
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ 2 „	steifes Gel
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ 2 „	sehr festes Gel
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ 2 „	steifes Gel
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ 2 „	viskös
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ 2 „	wenig viskös, schwach getrübt
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 2 „	leicht flüssig, trüb
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ 2 „	„ „ „
10. 5 „ „ + 10 „ 2 m KCl	leicht flüssig, trüb, beginnende Dehydratation
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	„ „

Tabelle XXXI. Kaliumoleat—Kaliumbromid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 6,0 ccm H_2O + 4,0 ccm 2 m KBr	festes Gel
2. 5 „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ 2 „	sehr festes Gel
3. 5 „ „ + 4,0 „ „ + 6,0 „ 2 „	weniger festes Gel
4. 5 „ „ + 3,5 „ „ + 6,5 „ 2 „	„ „ „
5. 5 „ „ + 3,0 „ „ + 7,0 „ 2 „	bedeutend weniger fest
6. 5 „ „ + 2,5 „ „ + 7,5 „ 2 „	„ „ „
7. 5 „ „ + 2,0 „ „ + 8,0 „ 2 „	„ „ „
8. 5 „ „ + 1,5 „ „ + 8,5 „ 2 „	„ „ „
9. 5 „ „ + 1,0 „ „ + 9,0 „ 2 „	beginnende Dehydratation
10. 5 „ „ + 0,5 „ „ + 9,5 „ 2 „	zunehmende „
11. 5 „ „ + 10,0 „ 2 m KBr	ausgeprägte Dehydratation
12. 5 „ „ + 10,0 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXII. Kaliumoleat—Kaliumjodid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 8 ccm H_2O + 2 ccm 2 m KJ	schwach viskös
2. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ 2 „	festes Gel
3. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ 2 „	sehr festes Gel
4. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ 2 „	festes Gel
5. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ 2 „	viskös
6. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ 2 „	schwach viskös
7. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 2 „	„ „
8. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ 2 „	beginnende Dehydratation
9. 5 „ „ + 10 „ 2 m KJ	zunehmende „
10. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXIII. Kaliumoleat—Kaliumnitrat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m KNO_3	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„ „
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	flüssig
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	zunehmend viskös
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	„ „
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	„ „
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	„ „
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	„ „
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	Gel
10. 5 „ „ + 10 „ m KNO_3	„
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXIV. Kaliumoleat — Kaliumnitrat.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm 4 m KNO_3	flüssig
2.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ 4 „	Gel
3.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ 4 „	festes Gel
4.	5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ 4 „	„ „
5.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ 4 „	viskös
6.	5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ 4 „	„
7.	5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ 4 „	weniger viskös
8.	5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 4 „	„ „
9.	5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ 4 „	„ „ ; KNO_3 kristallisiert aus
10.	5 „ „ + 10 „ 4/m KNO_3	„ „ „ „ „
11.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXV. Kaliumoleat — Kaliumrhodanid.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m KCNS	leicht flüssig
2.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„ „
3.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	zunehmende Viskosität
4.	5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	„ „
5.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	„ „
6.	5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	„ „
7.	5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	Gel
8.	5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	festes Gel
9.	5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	„ „
10.	5 „ „ + 10 „ m KCNS	„ „
11.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig.

Tabelle XXXVI. Kaliumoleat—Kaliumrhodanid.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 6,0 ccm H_2O + 4,0 ccm 2 m KCNS	festes Gel
2.	5 „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ 2 „	„ „
3.	5 „ „ + 4,0 „ „ + 6,0 „ 2 „	weniger festes Gel
4.	5 „ „ + 3,5 „ „ + 6,5 „ 2 „	„ „ „
5.	5 „ „ + 3,0 „ „ + 7,0 „ 2 „	dickflüssig
6.	5 „ „ + 2,5 „ „ + 7,5 „ 2 „	„
7.	5 „ „ + 2,0 „ „ + 8,0 „ 2 „	flüssig
8.	5 „ „ + 1,5 „ „ + 8,5 „ 2 „	„
9.	5 „ „ + 1,0 „ „ + 9,0 „ 2 „	„
10.	5 „ „ + 0,5 „ „ + 9,5 „ 2 „	„
11.	5 „ „ + 10 „ 2 m KCNS	„
12.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXVII. Kaliumoleat—Kaliumrhodanid.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 6,0 ccm H_2O + 4,0 ccm 4 m KCNS	getrübt, flüssig
2.	5 „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ 4 „	„ „
3.	5 „ „ + 4,0 „ „ + 6,0 „ 4 „	„ „
4.	5 „ „ + 3,5 „ „ + 6,5 „ 4 „	beginnende Dehydratation
5.	5 „ „ + 3,0 „ „ + 7,0 „ 4 „	
6.	5 „ „ + 2,5 „ „ + 7,5 „ 4 „	
7.	5 „ „ + 2,0 „ „ + 8,0 „ 4 „	
8.	5 „ „ + 1,5 „ „ + 8,5 „ 4 „	zunehmende Dehydratation, bei Abnahme der gelatinierten Seife und Zunahme der dehydratisierten
9.	5 „ „ + 1,0 „ „ + 9,0 „ 4 „	
10.	5 „ „ + 0,5 „ „ + 9,5 „ 4 „	
11.	5 „ „ + 10 „ 4 m KCNS (Kontrolle)	
12.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Die Wirkung des Kaliumazetats (Tab. XXXVIII, Fig. 64, Taf. 17) ist, verglichen mit den entsprechenden äquimolaren Konzentrationen der bisher erwähnten Kalisalze, eine bedeutend stärkere. Innerhalb des engen aus der Tabelle ersichtlichen Konzentrationsbereiches passiert die Seife alle Stadien bis zur vollständigen Dehydratation.

Die Wirkungen der Kalisalze mehrbasischer Säuren sind aus den Tab. XXXIX, XL, XLI und XLII, sowie den Fig. 65, 66, 67 und 68 (Taf. 17 und 18) zu ersehen. Neutrales Kaliumsulfat und -tartrat liefern praktisch dieselben Ergebnisse wie die Kaliumhalogenide, wenn wir die halbmolaren Konzentrationen der ersteren mit den molaren der letzteren vergleichen.

Wegen der beschränkten Löslichkeit von Kaliumsulfat und -tartrat ist nur die Zunahme der Viskosität bis zur Verflüssigung und die anschließende sekundäre Verflüssigung zu beobachten, die in den höchsten bei gewöhnlicher Temperatur erreichbaren Konzentrationen erfolgt. Es gelingt gleichwohl durch Anwendung höherer Temperaturen die Löslichkeit beider Salze so zu erhöhen, daß eine „Aussalzung“ der Seife erfolgt.

Salze dreibasischer Säuren, Dikaliumphosphat (Tab. XLI, Fig. 67) und Trikaliumzitrat (Tab. XLII, Fig. 68) bewirken mit zunehmender Konzentration zuerst Gelatinierung, dann Erweichung und schließlich vollständige Dehydratation des Kaliumoleats. Die Gelatinierung erfolgt ungefähr bei der nämlichen Molarkonzentration des Kaliumanteils wie bei den einwertigen Salzen; hingegen erfolgt die Verflüssigung und Dehydratation bei den Salzen der mehrwertigen Säuren etwas früher als bei jenen der einwertigen.

4. Was geschieht nun, wenn Alkali und Salz gemeinsam dem Kaliumoleat zugesetzt wird? Zur Beantwortung dieser Frage wurden zwei Proben von Kaliumoleat, die verschiedene Konzentrationen von Kaliumhydroxyd enthielten, mit verschiedenen Konzentrationen von Kaliumchlorid versetzt (Tab. XLIII u. XLIV).

Die Konzentration des Kaliumhydroxyd in Tab. XLIII entspricht jener in der zweiten Proberöhre der Fig. 57 (Tab. XXVI), die Konzentrationen des KCl jener der ersten fünf Eprouvetten der Fig. 60 (Tab. XXX). Wenn wir die dort erhaltenen Ergebnisse mit den vorliegenden vergleichen, so ist zu beobachten, daß die Wirkungen von Alkali und Kaliumchlorid sich addieren. Mit anderen Worten, die Gelatinierung und Wiederverflüssigung findet in der Serie der Tabelle XLIII früher statt als in den entsprechenden Proberöhrchen der Fig. 57 und 60.

Tabelle XXXVIII. Kaliumoleat—Kaliumazetat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m $KC_2H_3O_2$	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„ „
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	viskös, schwach getrübt
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	stärker viskös und trübe
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	weiches, trübes Gel
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	beginnende Dehydratation
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	zunehmende Dehydratation und Abscheidung weißer Seife
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	
10. 5 „ „ + 10 „ m $KC_2H_3O_2$	
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XXXIX. Kaliumoleat—Kaliumsulfat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/2 K_2SO_4	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„ „
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	flüssig
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	„
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	zunehmend viskös
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	„ „
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	„ „
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	„ „
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	Gel
10. 5 „ „ + 10 „ m/2 K_2SO_4	„
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Fig. 59

Fig. 60

Fig. 61

Fig. 63

Fig. 64

Fig. 65

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

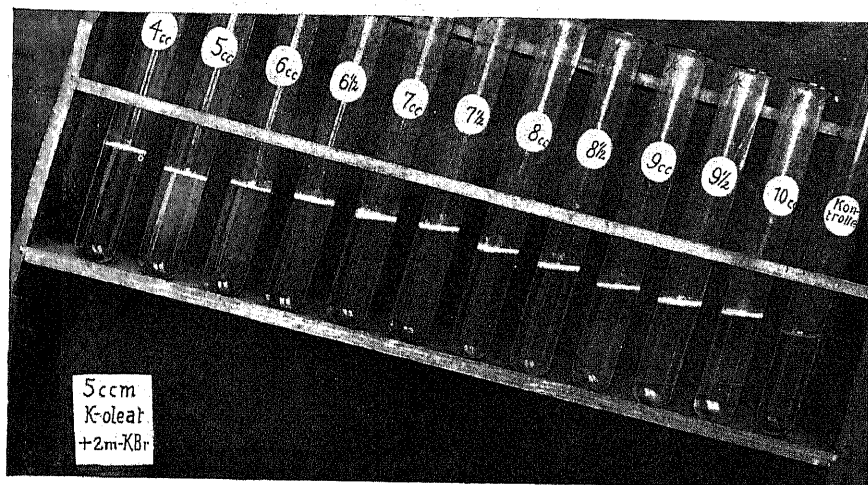
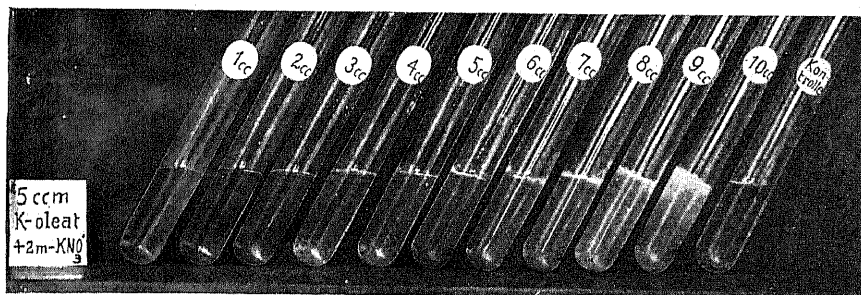
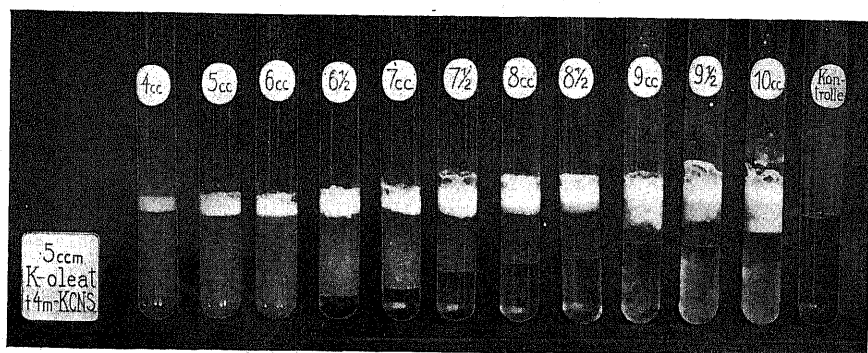
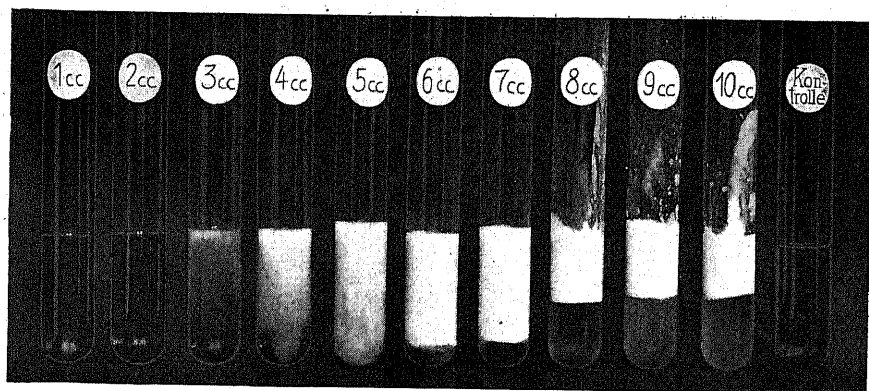
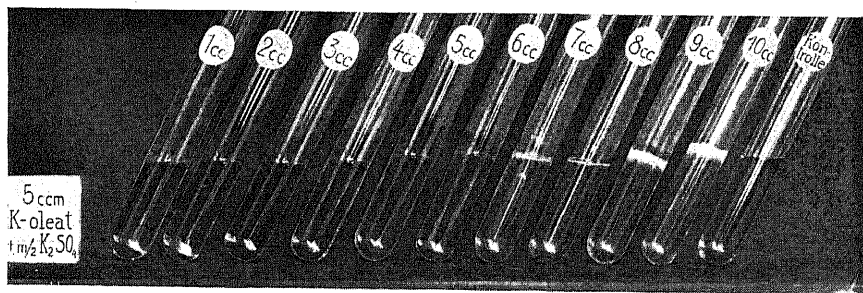
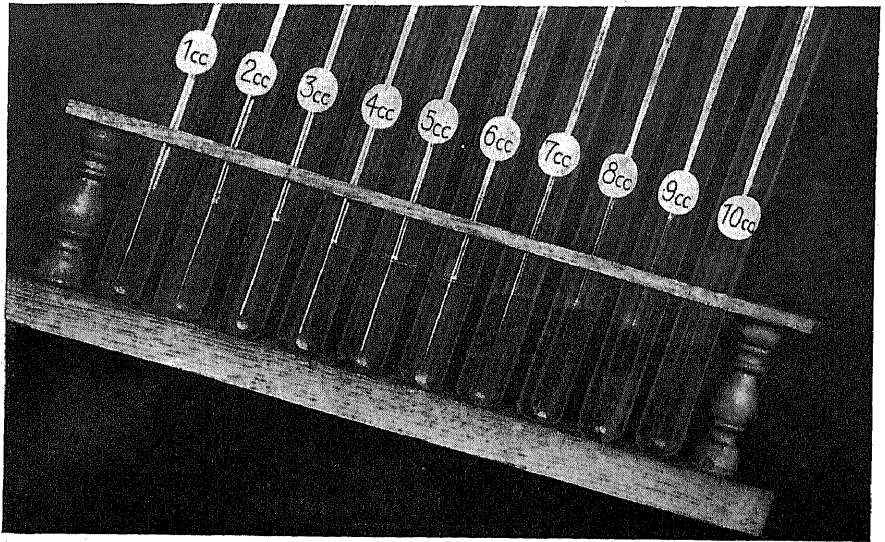



Fig. 66

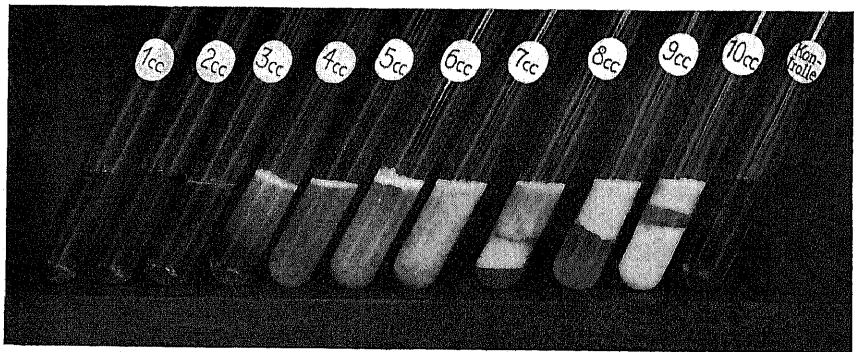



Fig. 67

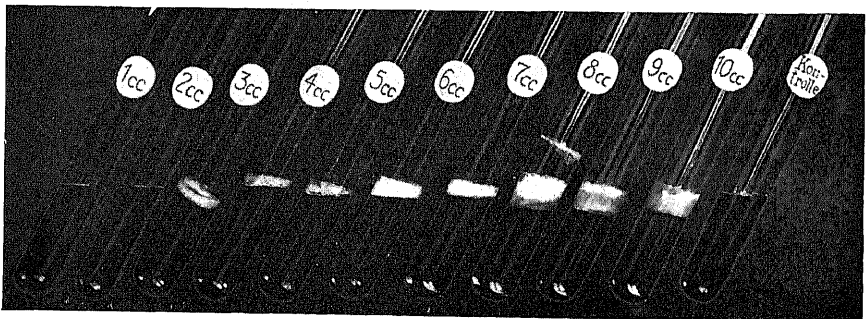



Fig. 68

Tabelle XL. Kaliumoleat — Kaliumtartrat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m $K_2C_4H_4O_6$	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	flüssig
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	dickflüssig
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	Gel
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	sehr festes Gel
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	Gel
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	„
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	dickflüssig
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	flüssig
10. 5 „ „ + 10 „ m $K_2C_4H_4O_6$	„
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLI. Kaliumoleat — Dikaliumphosphat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m K_2HPO_4	leicht flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	flüssig
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	klare zähe Flüssigkeit
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	klares festes Gel
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	trübe, flüssig
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	„ „
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	„ „
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	beginnende Dehydratation
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	stärkere Dehydratation
10. 5 „ „ + 10 „ m K_2HPO_4	„ „ , Dispersionsmittel milchig trübe
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLII. Kaliumoleat—Trikaliumzitrat.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m $K_3C_6H_5O_7$	leicht flüssig
2.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	flüssig
3.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	klares Gel
4.	5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	klare zähe Flüssigkeit
5.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	„ Flüssigkeit
6.	5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	trübe „
7.	5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	beginnende Dehydratation
8.	5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	starke Dehydratation
9.	5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	„ „
10.	5 „ „ + 10 „ m $K_3C_6H_5O_7$	„ „
11.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLIII. Kaliumoleat—Kaliumhydroxyd+Kaliumchlorid.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 2 ccm 5 n KOH + 7 ccm H_2O + 1 ccm m KCl	festes Gel (1.–4.)
2.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 6 „ „ + 2 „ „	
3.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 5 „ „ + 3 „ „	
4.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 4 „ „ + 4 „ „	
5.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 3 „ „ + 5 „ „	weniger festes Gel, schwach getrübt
6.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 2 „ „ + 6 „ „	Gel von abnehmender Festigkeit, leicht getrübt (6.–8.)
7.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 1 „ „ + 7 „ „	
8.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 8 „ m KCl	
9.	5 „ „ + 2 „ 5 „ + 8 „ H_2O (Kontrolle)	Gel
10.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Die Alkalikonzentration der Tab. XLIV entspricht dem Röhrchen 4 in Fig. 57 (Tab. XXVI). Die verwendeten Kaliumchloridkonzentrationen haben für sich allein (Fig. 60 und Tab. XXX) keine dehydratisierende Wirkung. Während das zugesetzte Alkali für sich allein bloß zur Gelatinierung des Kaliumoleats führt, bewirkt es im Verein mit dem zugesetzten Kaliumchlorid eine Dehydratation der Seife, die mit dem Ansteigen der Salzkonzentration immer größer wird und schließlich zur Abscheidung der Seife vom klaren Dispersionsmittel führt (Tab. XLIV).

Die Addition der Wirkungen ist auch zu beobachten, wenn man, ausgehend von einer gleichbleibenden Kaliumchloridkonzentration, steigende Mengen von Kaliumhydroxyd dem Kaliumoleat zusetzt (Tab. XLV). Während keine der beiden Substanzen, für sich allein verwendet, in den der ersten Proberöhre entsprechenden Konzentrationen Gelatinierung bewirkt, ist dies bei gleichzeitigem Zusatz der beiden der Fall. Auch die Wiederverflüssigung und Dehydratation erfolgt, wie ein Vergleich der korrespondierenden Röhren in Fig. 57 u. 60 lehrt, bei gleichzeitiger Anwendung von Alkali und Salz früher als wenn eine derselben allein zugesetzt wird.

Zur Vervollständigung dieser Versuchsreihen seien noch zwei analoge Serien mit Kaliumhydroxyd und Natriumchlorid angeschlossen. In der ersten (Tab. XLVI) blieb die Kaliumhydroxydkonzentration unverändert und die Natriumchloridkonzentration variierte, in der zweiten (Tab. XLVII) war das Verhältnis umgekehrt. Die Versuchsergebnisse waren im wesentlichen die gleichen wie im vorhergehenden Versuch; nur zeigt sich wieder, daß die Natriumsalze energischer wirken als die Kaliumsalze, mit anderen Worten, die Systeme erscheinen in der Richtung einer früheren Gelatinierung, Dehydratation und Separation verschoben.

5. Weiter untersuchten wir die Wirkungen verschiedener Salze mit gemeinsamem Säureradikal bei Anwendung äquimolekülarer Konzentrationen. Wir wählten Chloride.

Zur Kontrolle der unten beschriebenen Versuche (sowie der Tab. XXX und Fig. 60) untersuchten wir erst die Wirkungen des Zusatzes steigender Konzentrationen von Kaliumchlorid (Tab. XLVIII, Fig. 69 [Taf. 19]). Das Kontrollröhrchen zeigt die bekannte flüssige Seife. Bei zunehmender Salzkonzentration steigt die Viskosität der Seife an, bis schließlich beim Röhrchen 10 ein Gel erhalten wird, das beim Umkehren des Röhrchens nicht mehr ausfließt. Natriumchlorid hat die gleichen Allgemeinwirkungen wie KCl (Tab. XLIX und Fig. 70 [Taf. 19]),

wirkt aber stärker als dieses, wie der Vergleich äquimolarer Lösungen beider Salze lehrt. Viskositätsanstieg, Gelatinierung und Abscheidung der Seife aus dem Dispersionsmittel erfolgen bei NaCl früher als bei KCl (vgl. Fig. 70 und 69).

Wird Ammoniumchlorid in denselben Konzentrationen, wie wir sie früher beim Kalium- und Natriumchlorid verwendeten, zugesetzt, so zeigt sich, daß in den niederen Konzentrationen kein Viskositätsanstieg zu bemerken ist. Die erste merkliche Aenderung besteht in einer leichten Trübung der Seifenmischung (Fig. 71 [Taf. 19], Tab. L). Bei weiterem Zusatz ist die Abtrennung einer weißen Zone zu beobachten, die fortschreitend an Dicke zunimmt, bis schließlich der ganze Inhalt des Röhrchens weiß erscheint. Dieser erweist sich bei mikroskopischer Untersuchung als eine Emulsion [von freigewordener Fettsäure in der übrigen hydratisierten Seife][1]).

Magnesium- und Kalziumchlorid bewirken gleichfalls keine Erhöhung der inneren Reibung, sondern im Gegenteil eine fortschreitende Abnahme derselben (Tab. LI, LII und Fig. 72, 73 [Taf. 20]). Dies beruht auf der Bildung „unlöslicher" Kalzium- und Magnesiumseifen oder richtiger auf der Bildung schlecht hydratisierbarer Seifen, denn, wie wir oben sahen[2]), absorbieren die Magnesium- und Kalziumseifen bedeutend weniger Wasser als die entsprechenden Kaliseifen. Da die Magnesiumseifen mehr Wasser als die Kalziumseifen binden, so scheiden sie sich auch schwerer ab als diese. In höheren Kalziumchloridkonzentrationen scheidet sich das Kalziumoleat in sehr fein verteilter (kolloider) Form ab und bleibt daher in der Flüssigkeit suspendiert (Röhrchen 5 und 10 numeriert, Fig. 73).

Ebenso wird das Bild bei Zusatz von Kupfer oder Eisenchlorid zu Kaliumoleat von der Bildung von Metallseifen mit außerordentlich geringem Hydratationsvermögen beherrscht. Die Seifen zeigen von allem Anfang an die Tendenz, sich in harten, trockenen Klumpen vom Dispersionsmittel zu trennen (Tab. LIII und LIV). Die Erscheinungen sind weiter durch den Umstand kompliziert, daß infolge der Hydrolyse der zugesetzten Salze ein Ueberschuß an Säure gebildet wird, der eine teilweise Abscheidung freier Fettsäure bewirkt.

---

[1]) Vgl. S. 75, 86 und den noch folgenden III. Teil.

[2]) S. 10.

Tabelle XLIV. Kaliumoleat — Kaliumhydroxyd + Kaliumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 2 ccm 10 n KOH + 7 ccm H_2O + 1 ccm m KCl	Gel, beginnende Dehydratation
2. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 6 „ „ + 2 „ „	Gel, zunehmende Dehydratation
3. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 5 „ „ + 3 „ „	
4. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 4 „ „ + 4 „ „	
5. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 3 „ „ + 5 „ „	
6. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 2 „ „ + 6 „ „	
7. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 1 „ „ + 7 „ „	
8. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 8 „ m KCl	deutliche Dehydratation und Abscheidung
9. 5 „ „ + 2 „ 10 „ + 8 „ H_2O (Kontrolle)	klares Gel
10. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLV. Kaliumoleat — Kaliumchlorid + Kaliumhydroxyd.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 2 ccm m KCl + 7 ccm H_2O + 1 ccm 5 n KOH	viskös
2. 5 „ „ + 2 „ „ + 6 „ „ + 2 „ 5 „	festes Gel
3. 5 „ „ + 2 „ „ + 5 „ „ + 3 „ 5 „	„ „
4. 5 „ „ + 2 „ „ + 4 „ „ + 4 „ 5 „	weniger festes Gel, beginnende Dehydratation
5. 5 „ „ + 2 „ „ + 3 „ „ + 5 „ 5 „	zunehmende Dehydratation und Abscheidung
6. 5 „ „ + 2 „ „ + 2 „ „ + 6 „ 5 „	
7. 5 „ „ + 2 „ „ + 1 „ „ + 7 „ 5 „	
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 5 n KOH	
9. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig
10. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	„ „

Tabelle XLVI. Kaliumoleat — Kaliumhydroxyd + Natriumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 2 ccm 5 n KOH + 7 ccm H_2O + 1 ccm m NaCl	festes Gel
2. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 6 „ „ + 2 „ „	festes Gel, schwach getrübt
3. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 5 „ „ + 3 „ „	
4. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 4 „ „ + 4 „ „	
5. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 3 „ „ + 5 „ „	
6. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 2 „ „ + 6 „ „	Gel weiß, beginnende Dehydratation und Abscheidung
7. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 1 „ „ + 7 „ „	starke Dehydratation u. Abscheidung
8. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 8 „ m NaCl	,, ,, ,, ,,
9. 5 „ „ + 2 „ 5 „ + 8 „ H_2O (Kontrolle)	viskös
10. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLVII. Kaliumoleat — Natriumchlorid + Kaliumhydroxyd.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 2 ccm m NaCl + 7 ccm H_2O + 1 ccm 5 n KOH	viskös
2. 5 „ „ + 2 „ „ + 6 „ „ + 2 „ 5 „	festes Gel
3. 5 „ „ + 2 „ „ + 5 „ „ + 3 „ 5 „	festes Gel, schwach getrübt
4. 5 „ „ + 2 „ „ + 4 „ „ + 4 „ 5 „	festes Gel, beginnende Dehydratation und Abscheidung
5. 5 „ „ + 2 „ „ + 3 „ „ + 5 „ 5 „	zunehmende Dehydratation und Abscheidung
6. 5 „ „ + 2 „ „ + 2 „ „ + 6 „ 5 „	
7. 5 „ „ + 2 „ „ + 1 „ „ + 7 „ 5 „	
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ 5 n KOH	
9. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig
10. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	,, ,,

Tabelle XLVIII. Kaliumoleat — Kaliumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m KCl	flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	„
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	schwach viskös
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	stärker viskös
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	Gel
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	„
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	festes Gel
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	„ „
10. 5 „ „ + 10 „ m KCl	„ „
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle XLIX. Kaliumoleat — Natriumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m NaCl	flüssig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	schwach viskös
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	Gel
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	„
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	„
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	erweichendes Gel
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	beginnende Dehydratation und Abscheidung
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	zunehmende Dehydratation und Abscheidung
10. 5 „ „ + 10 „ m NaCl	„ „ „ „
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle L. Kaliumoleat — Ammoniumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m NH_4Cl	leicht flüssig, schwach getrübt
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „	„ „ „ „
3. 5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „	„ „ „ „
4. 5 „ „ + 6 „ „ + 4 „ „	leicht flüssig, schwach getrübt, zunehmende Trübung an der Oberfläche
5. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „	
6. 5 „ „ + 4 „ „ + 6 „ „	
7. 5 „ „ + 3 „ „ + 7 „ „	
8. 5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „	
9. 5 „ „ + 1 „ „ + 9 „ „	weiß, leicht flüssig
10. 5 „ „ + 10 „ m NH_4Cl	„ „ „
11. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LI. Kaliumoleat — Magnesiumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/100 $MgCl_2$	leicht flüssig, durchsichtig
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	schwach getrübt
3. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	leicht flüssig, milchig
4. 5 „ „ + 10 „ m/100 $MgCl_2$	„ „ „
5. 5 „ „ + 8 „ H_2O + 2 ccm m/10 $MgCl_2$	„ „ „
6. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	dickflüssig, milchig
7. 5 „ „ + 10 „ m/10 $MgCl_2$	„ „
8. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LII. Kaliumoleat — Kalziumchlorid.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/100 $CaCl_2$	flüssiger als die Kontrolle
2. 5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	zunehmende Menge eines weißen Niederschlages
3. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	
4. 5 „ „ + 10 „ m/100 $CaCl_2$	
5. 5 „ „ + 8 „ H_2O + 2 ccm m/10 $CaCl_2$	
6. 5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	milchig weiß
7. 5 „ „ + 10 „ m/10 $CaCl_2$	flüssig wie Wasser
8. 5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Fig. 69

Fig. 70

Fig. 71

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

1ccm m/100
2ccm m/100
5ccm m/100
10ccm m/100
2ccm m/10
5ccm m/10
10ccm m/10
Kontrolle

Fig. 72

1ccm m/100
2ccm m/100
5ccm m/100
10ccm m/100
2ccm m/10
5ccm m/10
10ccm m/10
Kontrolle

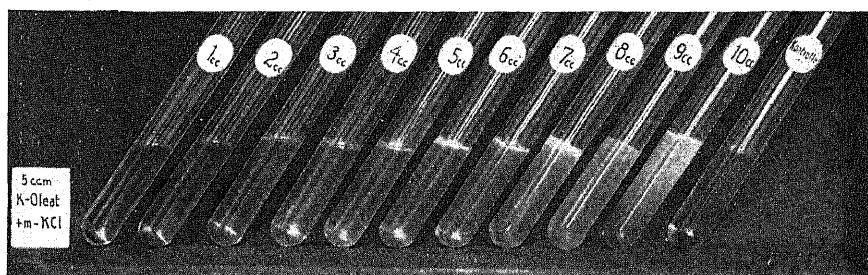
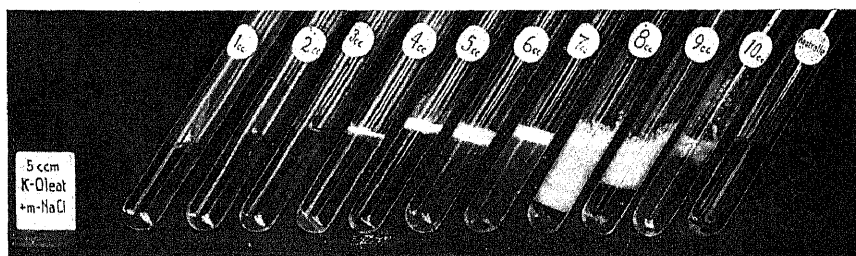
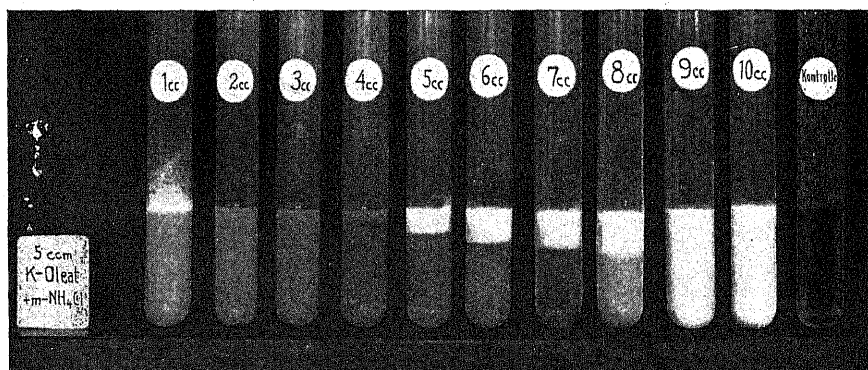
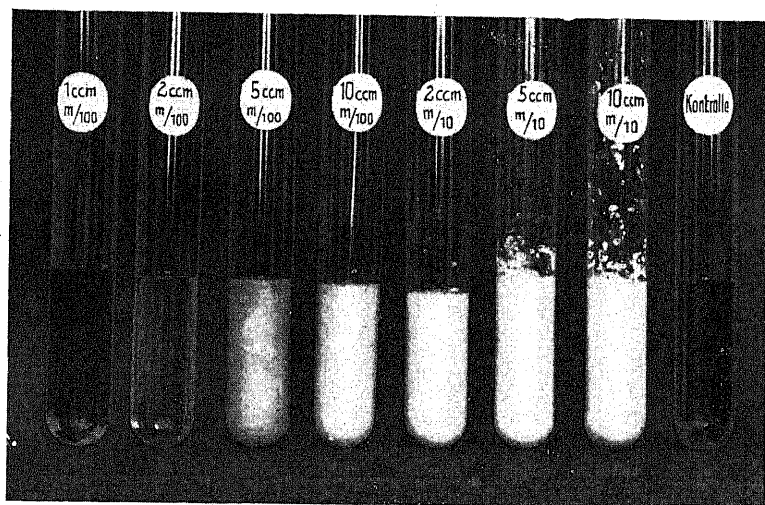
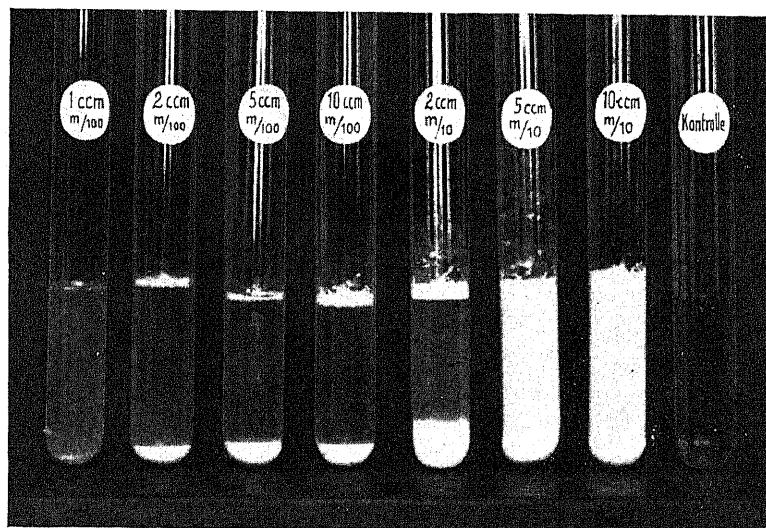



Fig. 73

Tabelle LIII. Kaliumoleat — Kupferchlorid.

Nr.	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9,99 ccm H_2O + 0,01 ccm m $CuCl_2$	klare Flüssigkeit
2.	5 „ „ + 9,8 „ „ + 0,2 „ „	trübe Flüssigkeit
3.	5 „ „ + 9,5 „ „ + 0,5 „ „	stärker getrübt, flüssig
4.	5 „ „ + 9,0 „ „ + 1,0 „ „	milchige Flüssigkeit
5.	5 „ „ + 8,0 „ „ + 2,0 „ „	
6.	5 „ „ + 7,0 „ „ + 3,0 „ „	
7.	5 „ „ + 6,0 „ „ + 4,0 „ „	
8.	5 „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ „	
9.	5 „ „ + 4,0 „ „ + 6,0 „ „	trockene Massen von Kupferseife schwimmen im Dispersionsmittel
10.	5 „ „ + 3,0 „ „ + 7,0 „ „	
11.	5 „ „ + 2,0 „ „ + 8,0 „ „	
12.	5 „ „ + 1,0 „ „ + 9,0 „ „	
13.	9 „ „ + 10 „ m $CuCl_2$	
14.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LIV. Kaliumoleat — Eisenchlorid.

Nr.	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/100 $FeCl_2$	
2.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	
3.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	immer stärker getrübte Flüssigkeit mit suspendierten Teilchen von wachsender Größe
4.	5 „ „ + 9 „ „ + 1 „ m/10 „	
5.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	
6.	5 „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	
7.	5 „ „ + 9 „ „ + 1 „ m „	
8.	5 „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	rötliche Koagula von Eisenseife schwimmen auf dem leeren Dispersionsmittel
9.	5 „ „ + 7 „ „ + 3 „ „ „	
10.	5 „ „ + 2 „ „ + 8 „ „ „	
11.	5 „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

2. Kritische und historische Bemerkungen.

a) Einführung.

Im Großen und Ganzen sind die aus den bisher beschriebenen Versuchen ersichtlichen Wirkungen verschiedener Alkalien und Neutralsalze auf Seifen seit dem Bestehen der Seifenindustrie oder der chemischen Industrie überhaupt bekannt. Die Ausfällung „unlöslicher" Metallseifen nach Zusatz von Schwermetallen zu Natrium- und Kaliumseifen ist ein in der Fabrikation verschiedener Malerfarben wohlbekanntes Verfahren; ebenso ist im Wäschereibetrieb lange bekannt, daß der Zusatz von Ammoniumhydroxyd zum Waschwasser gegenüber dem anderer „Laugen" Vorteile bietet; das Verfahren, Seife durch einen Ueberschuß von Alkali oder Zusatz von Natriumchlorid auszusalzen, ist älter als ein Jahrhundert. Allen Seifenchemikern ist die Tatsache wohlvertraut, daß ihre Seifenmischungen beim Aussalzen häufig klebrig oder zähe werden. Nichtsdestoweniger sind experimentelle Untersuchungen, die diese Beobachtungen von einem umfassenderen Gesichtspunkt beleuchten, noch sehr spärlich und die Natur der einfachsten Befunde ist noch sehr umstritten.

Wir glauben aber, daß es, bei Heranziehung der in den vorausgegangenen Seiten mitgeteilten Tatsachen und theoretischen Betrachtungen über die Hydratation und Solvatation der reinen Seifen möglich sein wird, nicht nur die empirischen Tatsachen der chemischen Industrie unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammenzufassen, sondern auch ihre Erklärung wesentlich einfacher auszudrücken, als dies bisher der Fall war. Ehe wir auf die Ansichten anderer Forscher auf diesem Gebiet eingehen, erachten wir es, der besseren Uebersicht wegen, von Vorteil, die besprochenen Versuche in drei Gruppen zu teilen.

Wir hatten früher gesehen, daß es wichtig ist, zwischen der Löslichkeit einer Seife in Wasser und der Löslichkeit von Wasser in dieser Seife zu unterscheiden. Zunächst ist für unsere Zwecke die Tatsache von Interesse, daß unter den Seifen mit gemeinsamer Fettsäure aber verschiedener Base, die Ammoniumseife am besten wasserlöslich ist. Dann folgen die Kaliseifen und dann die Natronseifen. Die Seifen der Erdalkalimetalle sind kaum wasserlöslich und jene der Schwermetalle werden im allgemeinen als vollkommen in Wasser unlöslich angesehen. Die zuerstgenannten sind aber auch die besten Lösungsmittel für Wasser, die Erdalkaliseifen nehmen eine mittlere Stellung ein und jene der Schwermetalle stehen

zuletzt. Unter Beachtung dieses allgemein gültigen Umstandes können wir die Wirkungen des Zusatzes von Alkalien oder Salzen zu Kaliumoleat nach folgendem System ordnen:

1. es entsteht eine Seife, die besser in Wasser löslich ist und ein besseres Lösungsmittel für Wasser vorstellt;
2. es wird eine Seife gebildet, die weniger wasserlöslich und ein schlechteres Lösungsmittel für Wasser ist;
3. es erfolgt in den Löslichkeitsverhältnissen der Seife keine Aenderung.

Die letzte Möglichkeit umschließt vielleicht das praktisch wichtigste und am meisten diskutierte Phänomen der Aussalzung; da es uns in der Praxis wohl nur selten in jener reinen Form entgegentritt wie in unseren Versuchen, sondern durch die gleichzeitige Gegenwart der Möglichkeiten 1 oder 2 gestört wird, so wollen wir die Erörterung dieses Punktes für den Schluß aufsparen.

1. Bildung einer Seife, die leichter wasserlöslich und ein besseres Lösungsmittel für Wasser ist. Dieser Fall tritt bei Zusatz von Ammoniumhydroxyd in irgend einer Menge zu einer Kali- (oder Natron-)Seife ein. Die Viskosität der Seifenlösung erleidet dann regelmäßig eine Verminderung. Dieses Verhalten von NH_4OH unterscheidet sich scharf von jenem des Kalium- oder Natriumhydroxydes, die beide zunächst eine Gelatinierung der Seifenlösung und nachfolgend eine sekundäre Verflüssigung unter Abscheidung der dehydratisierten Seife vom Dispersionsmittel (Alkalilösung) bewirken. Die Wirkung dieser starken Hydroxyde wird regelmäßig der Zunahme der Alkalinität bzw. der Hydroxylionenkonzentration zugeschrieben oder durch die viel unbestimmteren Begriffe der „Adsorption" und „Permeabilität" zu erklären versucht. Offenbar sind aber alle derartigen Erklärungen nicht stichhaltig, denn mit genügend Ammoniumhydroxyd müßte doch auch ein solcher Grad von Alkalinität oder von Konzentration der Hydroxylionen erreicht werden können, um die bei den starken Alkalien beobachteten Wirkungen herbeizuführen; doch wird derartiges bei Ammoniumhydroxyd niemals beobachtet. Der Grund ist vielmehr darin zu suchen, daß beim Zusammentreffen von Kali- (oder einer anderen) Seife mit Ammoniumhydroxyd Ammoniumseife gebildet wird, die viel besser löslich in Wasser ist als die ursprüngliche Kali- oder Natronseife. Das System als ganzes wird „weniger kolloid", nähert sich mehr einer „echten" Lösung und die Viskosität nimmt daher ab.

Die gleiche Allgemeinwirkung des Ammoniumradikals tritt auch in Erscheinung, wenn an Stelle des Ammoniumhydroxydes Salze wie Ammoniumchlorid zu Kaliumoleat zugesetzt werden (Fig. 71, Tab. L). Auch hier ist keine anfängliche Viskositätssteigerung zu beobachten. Da jedoch Ammoniumchlorid das Salz einer schwachen Base mit einer stärkeren Säure vorstellt, ist auch die sekundäre Wirkung eines Ueberschusses von hydrolytisch gebildeter Säure zu beobachten. Es wird durch letztere Fettsäure freigemacht, die dann in der Seife emulgiert bleibt. Eine dritte Nebenwirkung wird durch das unverändert gebliebene Ammoniumchlorid und das neugebildete Kaliumchlorid bewirkt, die auf beide gebildeten Seifen dehydratisierend (s. u.) wirken.

Die Vorstellung wird auch durch die Verwendung von Ammoniumazetat bestätigt. Es tritt gleichfalls keine merkliche Viskositätssteigerung auf und weil das Salz nahezu vollkommen neutral ist, wird auch keine Fettsäure in Freiheit gesetzt. In höheren Konzentrationen dieses Salzes findet bloß eine Ausscheidung der Seife in der gewöhnlichen Weise statt.

2. Bildung einer Seife, die im Dispersionsmittel schlechter löslich und auch ein schlechteres Lösungsmittel für dieses ist. Diese Möglichkeit wird nach Zusatz von Magnesium-, Kalzium-, Eisen- oder Kupfersalzen zu einer Lösung von Kalium- (oder Natrium-) Oleat beobachtet. Das System als ganzes wird leichtflüssiger, wenngleich dies in diesem Falle nicht auf der Bildung einer besser löslichen oder stärker hydratisierten Seife beruht; es entsteht vielmehr eine schwerlösliche, wenig hydratisierte Seife, welche sich ausscheidet, so daß die Viskosität des reinen (im wesentlichen aus einer Salzlösung bestehenden) Lösungsmittels in den Vordergrund tritt. Im Gegensatz zu den unter Punkt 1 fallenden Systemen, welche (trotz des Eintretens gewisser sekundärer Veränderungen, wie des Freiwerdens von Fettsäure in emulgierter Form) immer durchsichtiger werden, erscheinen die in Rede stehenden milchig getrübt oder ganz weiß.

3. Die Aenderungen in den Eigenschaften der Seife sind unmerklich oder fehlen überhaupt. Dieser Fall tritt bei Zusatz von Kaliumhydroxyd oder eines neutralen Kalisalzes zu einer Kaliseife ein. Mit zunehmender Konzentration der zugefügten Substanzen können alle in den obigen Versuchen beschriebenen Veränderungen beobachtet werden. Zunächst erfolgt eine Viskositätszunahme, die, falls die Menge des Lösungsmittels nicht zu groß ist, bis zur Gelatinierung führt, worauf es zur Wiederverflüssigung kommt,

die schließlich mit einer vollständigen Abscheidung der dehydratisierten Seife vom Dispersionsmittel endet. Da die hier beobachteten Aenderungen mit der Theorie des „Aussalzungsprozesses" der Seifenindustrie (wie auch der Aussalzungsprozesse in vielen anderen Zweigen der chemischen Industrie) in Beziehung stehen und da bereits viele Versuche unternommen wurden, diese Aenderungen zu erklären, so erscheint es zweckmäßig, in unseren Ausführungen ein wenig innezuhalten, und ehe wir unsere eigenen Ansichten darüber darlegen, jene Theorien, soweit sie uns bekannt geworden sind, etwas näher zu betrachten.

b) Historische Bemerkungen über das Aussalzen der Seifen.

Die ersten quantitativen Untersuchungen scheint F. Hofmeister[1]) ausgeführt zu haben; um das „Wasseranziehungsvermögen" verschiedener Salze zu bestimmen, suchte er jene Minimalkonzentration derselben zu ermitteln, welche nötig ist, eine Trennung der Seife von ihrem wässerigen Dispersionsmittel hervorzurufen. Da die gewöhnlichen gemischten Seifen unregelmäßige Ergebnisse lieferten, versuchte er bei verschiedenen Natronsalzen jene kleinste Konzentration zu bestimmen, bei der Natriumoleatlösungen sich eben zu trüben begannen. Er beobachtete auch, daß seine Seifenlösungen dabei häufig gelatinierten. Einige 20 Jahre später studierte F. Botazzi und C. Victorow[2]) die Viskositätsänderungen nach Zusatz von Natriumhydroxyd zu einer Lösung von Marseilleseife. Ihre Seife (der Hauptsache nach Natriumoleat) wurde dialysiert und enthielt demzufolge auch freie Fettsäure; eine derartige Seife wird seit der Untersuchung von F. Krafft und H. Wiglow[3]) gewöhnlich als „saure" Seife bezeichnet[4]). Zusatz von

---

[1]) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **25**, 6 (1888).

[2]) F. Botazzi u. C. Victorow, Accad. Lincei **19** (1910), nur als Referat in der Koll.-Zeitschr. 8, 220 (1911) zugänglich gewesen.

[3]) F. Krafft u. H. Wiglow, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2566 (1895).

[4]) Falls es, wie allgemein angenommen wird, richtig ist, daß die Fettsäuren einbasisch sind, so ist es schwierig, sich vorzustellen, wie so eine partielle Sättigung des ersetzbaren Wasserstoffs zur Bildung einer „sauren" Seife führt. Obwohl diese Vorstellung weit verbreitet ist, gelang es noch niemals, eine „saure" Seife zu isolieren und der einzige Grund für die Annahme einer solchen scheint darin zu liegen, daß man auch bei nur teilweiser Neutralisation einer Fettsäure mit Alkali in Anwesenheit einer kleinen Wassermenge eine klare Lösung oder Gallerte erhält. Dies sind aber die Idealbedingungen für die Bildung von Emulsionen. Die Emulsionen in diesem Falle bestehen aus Fettsäure in hydratisierter Seife. Liegen die Brechungsexponenten

Natriumhydroxyd zu einer derartig dialysierten Seife, ergab zunächst einen Anstieg der Viskosität, auf welchem bei weiterer Erhöhung der Alkalikonzentration eine Abnahme der Viskosität folgte. Die gleiche Erscheinung wurde von J. W. Mc Bain und Millicent Taylor[1]) für Natriumpalmitat bei 90 ° C beobachtet. Ihr saures Palmitat wurde durch Zusatz von NaOH zunächst kolloider und wurde aber durch Alkalikonzentrationen über 1,5 n vollkommen ausgesalzen.

F. Goldschmidt und L. Weißmann[2]) untersuchten die Aenderungen von Kaliseifenlösungen nach Zusatz verschiedener Elektrolyte. Mit zunehmender Konzentration des zugesetzten Salzes beobachteten sie eine bedeutende Viskositätszunahme der Lösung, bei starker Neigung gallertartig zu werden. In einer späteren Arbeit[3]) bestätigen sie die Befunde auch für die Ammoniumseife des Palmkernöls nach Zusatz verschiedener Hydroxyde und Salze. Dieselben allgemeinen Erscheinungen findet G. H. A. Clowes[4]) in einer neueren Arbeit beim Natriumoleat wieder. Er schreibt:

„Na-Oleat wurde mit Salz in verschiedener Konzentration behandelt. Es zeigte sich, daß bei 0,4 bis 0,5 Mol NaCl vollkommene Ausfällung der Seife erfolgte. Es wurde jedoch dabei beobachtet, daß vor der Ausfällung in der Zone zwischen 0,2 bis 0,4 bzw. 0.45 Mol NaCl Neigung zur Gallertbildung bestand... Weitere Versuche bei verschieden abgeänderten Mengenverhältnissen von Seife, NaOH und NaCl oder anderer Na-Salze zeigten die bemerkenswerte Erscheinung, daß die Seife (falls sie nicht zu verdünnt war und schwach alkalisch reagierte) innerhalb der Zone 0,2 bis 0,45 Mol Natrium immer Gallerten bildete, gleichgültig, ob das Natrium sich vom NaOH, NaCl oder irgend einem Natriumsalz ableitete."

Soweit die verschiedenen Autoren diese Erscheinungen zu erklären versuchen, sind ihre Erklärungen zum Teil äußerst kompliziert. Wir müssen unsere Unfähigkeit bekennen, diese Erklärungen gegenwärtig ganz zu verstehen, denn die verschiedenen Autoren widersprechen nicht nur einander, sondern auch ihre eigenen Ansichten sind oft widersprechend. Wir wollen diese, soweit wir sie verstehen können, im Folgenden wiedergeben.

---

der Fettsäure und hydratisierten Seife nahe beisammen, so erscheinen die Mischungen homogen. Siehe M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **43**, 468 (1916); Koll.-Zeitschr. **18**, 129, 242 (1916); Fats and Fatty Degeneration (New York 1917), 29 u. 100.

[1]) J. W. Mc Bain u. M. Taylor, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 179 (1911)

[2]) F. Goldschmidt u. L. Weißmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 380 (1920).

[3]) F. Goldschmidt u. L. Weißmann, Koll.-Zeitschr. **12**, 18 (1913).

[4]) G. H. A. Clowes, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **13**, 114 (1916).

Hofmeister versucht gar nicht für die Gallertbildung, sondern nur für die Trennung der Seife vom Dispersionsmittel eine Erklärung zu geben; er schreibt diese dem "Wasseranziehungsvermögen" des zugesetzten Salzes zu. Die Seife, so meint er, wurde ihres Lösungsmittels beraubt, da das zugesetzte Salz sich mit diesem verbindet. Diese Ansicht Hofmeister's ist vielfach bekämpft und verworfen worden, wir sind aber der Meinung, daß tatsächlich derartiges erfolgt und teilweise die in jenen kolloiden Systemen beobachteten Erscheinungen bedingt.

Botazzi und Victorow sind der Meinung, daß der Alkalizusatz zu ihrer dialysierten „sauren Seife" zur Bildung neutraler Seife führt, „die hydrolytisch dissoziiert. Die Moleküle polymerisieren unter Bildung einer echten kolloiden Lösung, welche Mizellen und „Kolloidionen" enthält. Durch diese wird das Wasser infolge Hydratation und Quellung stärker gebunden und dadurch ein Viskositätsanstieg bewirkt".

Mc Bain und Taylor[1]), ursprünglich darauf bestehend, daß ihre Untersuchungen „im Gegensatz zur Ansicht von Krafft unzweifelhaft beweisen, daß normale Seifen in konzentrierter Lösung keine Kolloide sind", gelangten später[2]) zu der, wie wir glauben, richtigeren Ansicht, daß ihre Natriumpalmitatlösungen (bei 90 ^{0}) in Anwesenheit von NaOH Systeme sind, „die sich im reversiblen Gleichgewicht befinden und aus Elektrolyt, Hydrosol und Koagulum bestehen". Die beobachtete Zunahme des kolloiden Charakters führen sie der Hauptsache nach auf Bildung eines „sauren Palmitates" zurück.

Goldschmidt und Weißmann sehen in der befriedigenden Erklärung der Viskositätsänderungen ihrer Seifen unter dem Einfluß von Alkalien und Salzen noch eine Aufgabe der Zukunft. Als Faktoren, die für eine solche möglicherweise in Betracht kommen, nennen sie die hydrolytische Spaltung der Seife und die Bildung von saurer Seife; über die Wirkungsweise dieser Umstände sprechen sie sich nicht aus.

Clowes stellt folgende Hypothese auf:

„Eine Na-Oleatdispersion in Wasser stellt eine Dispersion von Oelsäureteilchen dar, die durch NaOH erfolgte. Weiterer NaOH-Zusatz führt zu einer vollkommeneren Dispergierung der Seifenteilchen, da das OH-Ion leichter adsorbiert wird als das Na-Ion. Aehnlich wie NaOH wirkt NaCl, wobei das Cl-Ion analog dem OH-Ion wirkt; da es aber weniger leicht adsorbiert wird als dieses, so ist auch seine Wirkung bedeutend schwächer .... Die Seifen-

---

1) J. W. Mc Bain u. M. Taylor, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 321 (1910).

2) J. W. Mc Bain u. M. Taylor, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 179 (1911).

teilchen sind, vermutlich wegen der adsorbierten Anionen, negativ geladen. Diese Ladung verhindert ihr Zusammentreten solange, bis die Konzentration der Na-Ionen einen solchen Grad erreicht, daß auch diese adsorbiert werden und nun die negative Ladung der Teilchen herabsetzen. Bei einer gewissen Kationenkonzentration wird eine kritische Zone erreicht, in der es je nach dem relativen Verhältnis der adsorbierten Kationen und Anionen zur Gelatinierung oder Ausfällung kommt. Ist beim Eintritt in diese kritische Zone die negative Ladung genügend stark, um die vollkommene Zerteilung aufrechtzuerhalten, so tritt bei höheren Konzentrationen Gallertbildung ein. Genügt sie aber nicht, hat Agglutination, Aggregation und unter dem Einfluß der Schwere Sedimentation schon eingesetzt, so kommt es in höheren Konzentrationen zur Ausfällung. Wenn am kritischen Punkt die Gesamtsumme der adsorbierten Anionen nicht genügend die der adsorbierten Kationen überschreitet, um vollkommene Zerteilung zu gewährleisten, tritt Fällung statt Gelatinierung ein. Dies erklärt die Notwendigkeit der Anwesenheit einer gewissen Minimalkonzentration von NaOH mit leicht adsorbierbaren OH-Ionen, damit im oben zitierten Falle die Gallertbildung sicher zustande kommt."

Die so widerspruchsvolle Natur der hier angeführten Erklärungsversuche liegt auf der Hand. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, muß nach der Meinung Clowes die Seife gegen Phenolphthalein alkalisch reagieren. Unsere eigene Seife, die sich praktisch ganz wie jene von Clowes verhielt, war durch Zusammenbringen der chemisch äquivalenten Mengen von Fettsäure und Alkali hergestellt und war daher eine „neutrale" Seife. In den von uns angewandten Konzentrationen reagierte unsere Stammseife nicht alkalisch gegen Phenolphthalein. Gleicher Art oder noch etwas „saurer" waren die von den anderen auf diesem Gebiet arbeitenden Forschern verwendeten Seifen. Es scheint überhaupt, als ob mit Ausnahme von Clowes die Mehrzahl der Beobachter geneigt ist, zu glauben, daß ein Ueberschuß an Säure in ihren Seifensystemen für das Verständnis des Viskositätsänderungen nötig wäre. Ungeachtet aller Hypothesen stellen alle Versuche dieser Forscher (gleich unsern eigenen) die nämliche Erscheinungsfolge fest, deren Einzelheiten Gegenstand der vorausgegangenen Seiten waren, nämlich, anfängliche Steigerung der Viskosität, die (bei nicht zu großer Verdünnung des Systems) schließlich zur Gelatinierung führt, dann Abnahme der Viskosität, die mit einer vollkommenen Dehydratation und Trennung der Seife endigt.

c) Ueber die Theorie des Aussalzungsprozesses.

Von einer eingehenden Kritik der Ansichten jener Autoren wollen wir absehen. Es ist wohl selbstverständlich, daß alle zu einseitigen Anschauungen über die Gallertbildung bei Seifen (wie etwa die elektrischen) in Bedrängnis kommen, sobald daran erinnert wird, daß

solche Gallerten auch in nichtwässerigen Lösungsmitteln bei wasserfreien Seifen und unter Umständen gebildet werden können, welche nicht das Zustandekommen einer der orthodoxen Bedingungen gestatten, die für das Eintreten elektrolytischer Dissoziation als notwendig erachtet werden[1]); die Wichtigkeit der „Alkalinität“ oder der „Hydroxylionen“ verschwindet, wenn wir sehen, daß Ammoniumhydroxyd außerstande ist, das zu leisten, was von KOH oder KCl bewirkt wird; der „alkalische“, „neutrale“ oder „saure“ Charakter der ursprünglichen Seife kann kaum von fundamentaler Bedeutung sein, wenn in all den drei Fällen nach Zusatz verschiedener Substanzen die gleichen Erscheinungen beobachtet werden.

Wenn wir nun versuchen wollen, die nach Zusatz von Alkali oder Neutralsalz zu Kaliumoleat (oder einer ähnlichen Seife) beobachtete Erscheinungserfolge, zu erklären, ohne dabei allzuviele oder gekünstelte Annahmen zu machen, so erscheint der folgende Weg der einfachste.

Der ganze Erscheinungskomplex beim Aussalzen einer Seife durch Alkali- oder Salzzusatz erklärt sich am besten aus den Annahmen, daß das zugesetzte Alkalihydroxyd oder Neutralsalz mit dem Lösungsmittel ein Hydrat oder Solvat bildet und daß die nachfolgenden Viskositätsänderungen (einschließlich der Gelatinierung) auf jenen Viskositätsänderungen beruhen, die immer zu beobachten sind, wenn eine Flüssigkeit in einer anderen emulgiert wird. Es ist für unsere Zwecke gleichgültig, ob jene Vereinigung mit dem Lösungsmittel durch die Molekule oder Ionen oder irgend ein anderes Derivat des Salzes hervorgebracht wird. *Die Solvate (Hydrate) scheiden sich dann in disperser Form im Kaliumoleat aus.*

Schematisch wird diese Aenderungsfolge durch Fig. 74 illustriert. Der Einfachheit halber wollen wir die ursprüngliche Kaliumoleatlösung als homogenes System[2]) auffassen (Fig. 74, A). Die Wirkung des Zusatzes von Alkali- oder Neutralsalzmolekülen zeigt Schema B. Die Hydratation der Salzmoleküle bewirkt zweierlei: *erstens* wird dadurch dem ursprünglichen Seifensystem Wasser entzogen, so daß infolge der Erhöhung der Kaliumoleatkonzentration das System zäher wird; *zweitens* aber, und gegenüber diesem Effekt tritt der erste

[1]) Vgl. die vorhergegangenen Abschnitte über Seife/Alkohol- und Seife/X-Systeme S. 19 und 32.

[2]) Sie ist, wie schon früher betont wurde, ein mindestens zweiphasisches System, doch genügt es für unseren Zweck, sie als einphasisch anzusehen.

wahrscheinlich ganz in den Hintergrund, wird die Viskosität infolge der Dispersion eines Stoffes in einem anderen beeinflußt.

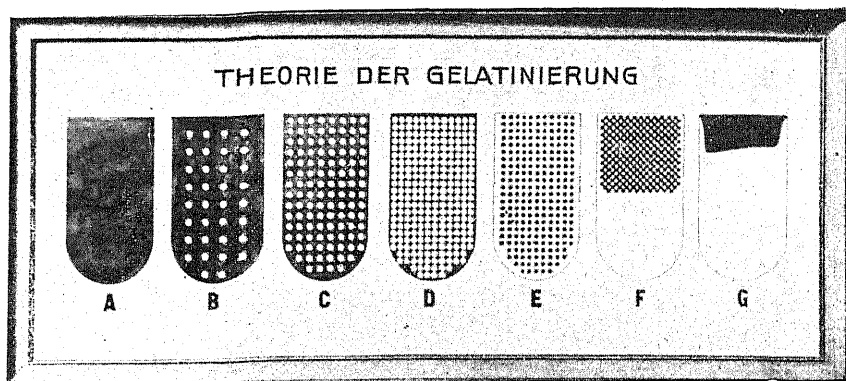



Fig. 74

Die auf diesem Umstand beruhende Viskositätserhöhung kann unter den verschiedensten Bedingungen beobachtet werden, wie z. B. bei der Emulgierung einer Flüssigkeit (wie Baumwollsamenöl) in einer zweiten (wie Seifenlösung). Die Zähigkeit der dadurch erhaltenen „Mayonnaise" kann so bedeutend werden, daß diese formbeständig wird. Zur selben Gruppe von Erscheinungen gehört auch die Modellierbarkeit von Sand (welcher im Trockenzustand leicht durch die Hand fließt), wenn derselbe mit ein wenig Wasser gemischt wird. Ebenso liefern Zerteilungen von Gasen in Flüssigkeit analoge „feste" Gebilde, wie der beim Schlagen von Eiklar mit Luft entstehende „Schaum" beweist.

Die Viskosität solcher diphasischer Systeme nimmt mit der Konzentration der inneren Phase und mit der Größenabnahme der einzelnen dispergierten Teilchen zu. So nimmt die Viskosität einer Emulsion von flüssigem Oel in flüssiger Seife immer mehr zu, je mehr Oel in der Seife emulgiert wird; anderseits wird, wenn eine gegebene Menge Oel in einem gegebenen Volum Seife zerteilt wird, die Viskosität höher werden, je feiner und homogener die ursprünglich grobe Emulsion zerteilt wurde[1]).

---

[1]) Ueber Literaturangaben und spezielle Untersuchungen über Emulsionen siehe M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science **43**, 468 (1916); Koll.-Zeitschr. 18, 129, 242 (1916), sowie Fats and Fatty Degeneration (New York 1917).

Auf die Vergrößerung der Zahl der hydratisierten Salzpartikelchen muß die auf die erhöhte Konzentration des zugesetzten Salzes erfolgende Viskositätssteigerung zurückgeführt werden (Schema C), welche schließlich bei nicht zu großem Wassergehalt des Systems in der Gelatinierung gipfelt. Nimmt die Konzentration des Salzes weiter zu, so nähert sich immer mehr jener Punkt, in welchem die Anzahl oder Größe der hydratisierten Salzteilchen ein solch hohes Maß erreicht, daß sie einander berühren (Schema D). Damit wird aber ein kritischer Punkt erreicht und es muß nun eine Aenderung des Systems erfolgen, denn nun werden die hydratisierten Salzpartikelchen zur kontinuierlichen äußeren, die Seifenteilchen zur diskontinuierlichen inneren Phase. Eine derartige Aenderung des Emulsionstypus aber ist auch ohne Aenderung der quantitativen Verhältnisse der beiden Flüssigkeitskomponenten regelmäßig mit einer Viskositätsänderung verbunden (Schema E). Für die Viskosität des Systems ist nun jene der Salzlösung maßgebend, es erfolgt daher beim weiteren Zusatz ein Sinken derselben. Dies ist das Bereich der sekundären Verflüssigung nach vorausgegangener Gelatinierung. Das System beginnt sich zu trüben, da immer mehr und mehr Wasser der Seife entzogen wird und mit dem Fortschreiten der Dehydratation derselben sich auch ihr Brechungsexponent ändert. Sobald derselbe sich von dem des Dispersionsmittels unterscheidet, wird die Mischung milchig. Die dehydratisierten Seifenteilchen, deren spezifisches Gewicht geringer ist als das der Alkali- oder Salzlösung, die das Dispersionsmittel bildet, schweben nach aufwärts und schwimmen an der Oberfläche (Schema F). Bei genügendem Salzzusatz erfolgt schließlich vollkommene Dehydratation der Seife (Schema G)[1]).

3. Ueber das Aussalzen verschiedener Seifen.

Wir haben nun die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten kennen gelernt, die den Aussalzungsprozeß einer Seife durch verschiedene Salze beherrschen und wollen uns nun der Frage zuwenden, wie sich verschiedene Seifen verhalten, wenn sie dem aussalzenden Einfluß eines bestimmten Salzes unterworfen werden.

---

[1]) Selbstverständlich gilt das bezüglich der Aussalzung von Seifen Gesagte auch im wesentlichen für die Aussalzungsvorgänge bei anderen technischen Prozessen, wie bei der Fabrikation von Anilinfarbstoffen, bei der Käse- und Butterfabrikation. Ueber die Anwendung dieser Prinzipien bei den in Milch, Blut, Muskelsaft usw. beobachteten Koagulationen vgl. den folgenden III. Teil.

Diese Frage ist vielfach untersucht worden, jedoch beziehen sich diese Untersuchungen meist auf das Aussalzen gemischter Seifen, wie sie aus verschiedenen gemischten Fetten enthalten werden[1]). Wir konnten nur eine einzige Untersuchung über die Aussalzung reiner Seifen durch ein bestimmtes Salz ausfindig machen. C. Stiepel[2]) prüfte das Verhalten der Natronseifen der Kapron-, Heptyl-, Kapryl-, Pelargon-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure gegen Kochsalz. Während das Kapronat durch gesättigte NaCl-Lösung nicht ausgesalzen wurde, ergaben die vier nächsten Seifen der angeführten Reihe damit Gallerten und die übrigen waren in einer solchen Kochsalzlösung „unlöslich", und zwar war das Laurat schon in einer 17,7 prozentigen (3,02 Mol.), das Myristat in einer 9,03 prozentigen (1,54 Mol.), das Palmitat in einer 6,94 prozentigen (1,19 Mol.) und das Stearat in einer 4,92 prozentigen (0,84 Mol.) Kochsalzlösung unlöslich.

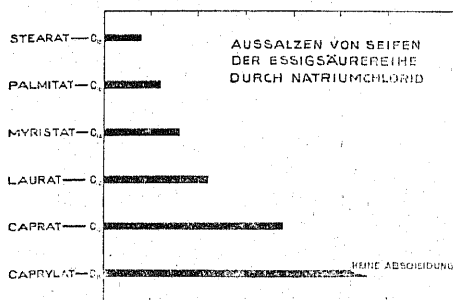



Fig. 75

Diese Werte wurden kürzlich von R. J. Kronacher[3]) bestätigt, dessen Befunde für eine Reihe von Na-Salzen in Fig. 75 wiedergegeben sind. Moläquivalente verschiedener Na-Seifen (0,1 Mol) wurden in gleichen Volumina Wassers gelöst (1000 ccm) und das Ganze am Wasserbade bei Siedehitze in homogene Lösung gebracht. Nun wurde zur heißen Lösung soviel Salz zugesetzt, daß bei Abkühlung der Mischung auf 18° C eben die erste Abscheidung vom reinen Dispersionsmittel (Salzwasser) erfolgte. Wird die Essigsäurereihe aufsteigend verfolgt, so wird die zur Abscheidung eben genügende Natriumchloridkonzentration immer kleiner und kleiner. Während bei der verwendeten Seifenkonzentration das Natriumkaprylat nicht ein-

[1]) z. B. J. Leimdörfer, Technologie der Seife 1 (Dresden 1911), 14.
[2]) C. Stiepel, in Weyl's Einzelschr. chem. Tech. 1 (Leipzig 1911), 348.
[3]) R J. Kronacher, Persönliche Mitteilung (1920).

Tabelle LV. Gelatinierung und Aussalzung verschiedener Fettsäuren-Alkalimischungen der Essigsäurereihe.

Zustand der Mischungen bei 20° C 24 Stunden nach Zusatz von 5 ccm Natriumhydroxyd von folgender Konzentration.

Mol.Gew.: / Fettsäure: / Menge der Fettsäure:	46 Ameisen-S. 0,0727	60 Essig-S. 0,0948	74 Propion-S. 0,1169	88 Butter-S. 0,1390	102 Valerian-S. 0,1612	116 Capron-S. 0,1832	144 Kapryl-S. 0,2275	172 Kaprin-S. 0,2718	200 Laurin-S. 0,3160	Röhrchen-Nummer
n	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	feste weiße Seife	1
2 „	„	„	„	„	„	„	„	feste weiße Seife	„	2
3 „	„	„	„	„	„	„	„	„	„	3
4 „	„	„	„	„	„	„	feste weiße Seife	teilweise ausgesalzen	vollständig ausgesalzen	4
5 „	„	„	„	„	„	„	„	vollständig ausgesalzen	„	5
6 „	„	„	„	„	„	visköse weiße Seife	„	„	„	6
7 „	„	„	„	„	visköse weiße Seife	„	„	„	„	7
8 „	„	„	„	„	teilweise ausgesalzen	„	teilweise ausgesalzen	„	„	8
9 „	„	„	„	visköse weiße Seife	vollständig ausgesalzen	feste weiße Seife	vollständig ausgesalzen	„	„	9
10 „	„	„	geringe Aussalzung	geringe Aussalzung	vollständige Aussalzung	„	„	„	„	10
11 „	„	„	vollständige Aussalzung	vollständige Aussalzung	„	„	„	„	„	11
12 „	„	„	„	„	„	vollständige Aussalzung	„	„	„	12
H_2O	„	„	klar, flüssig	klar, flüssig	klar, flüssig	Säure schwimmt auf dem Wasser				Kontr.

mal durch eine gesättigte (über 5 molare) NaCl-Lösung ausgeschieden werden konnte, fand eine solche Aussalzung beim Natriumstearat schon bei einer unter 1 mol. NaCl gelegenen Konzentration statt.

Einer weiteren Versuchsreihe, die uns von anderen Gesichtspunkten aus noch später beschäftigen soll (Fig. 76 [Taf. 21], Tab. LV) ist die Wirkung des Zusatzes gleicher Volumina von Natriumhydroxydlösungen in zunehmender Konzentration zu äquimolaren Mengen verschiedener Fettsäuren der Essigsäurereihe zu entnehmen. Bei dieser Versuchsreihe gelangten nur jene Glieder der Reihe zur Verwendung, bei welchen die Bildung der Seife schon bei Zimmertemperatur vor sich geht, also die Seife im sog. Kaltprozeß entsteht.

Nur wirkliche Lösungen wurden bei Ameisensäure und Essigsäure erhalten. In den höchsten NaOH-Konzentrationen beginnt das Natriumpropionat sich auszuscheiden. Gehen wir zum Natriumbutyrat, -valerat, -kapronat, -kaprylat, -kaprat und -laurat über, so erscheint der Beginn der Aussalzung mit jedem Schritt in dieser Reihe immer ein wenig nach links verschoben. Dieser Versuch zeigt wieder, daß die Seifen der Essigsäurereihe um so leichter (in diesem Fall durch NaOH) ausgesalzen werden, je höher ihre Stellung in der Reihe ist.

Wir bemerken ferner (Fig. 76, Tab. LV), daß vom Na-butyrat aufwärts eine oder mehrere Röhren mit festen Gelen erfüllt sind. Es wächst eben mit dem Fortschreiten in der Reihe auch das Gelatinierungsvermögen. Im letzten Bild unserer Photographie beobachten wir das Ineinandergreifen beider Vorgänge, a) der Bildung einer Seife von erhöhtem Gelatinierungsvermögen und b) von erhöhter Empfindlichkeit gegenüber der aussalzenden Wirkung des Natriumhydroxydes.

XI. Die schaumbildende, emulgierende und reinigende Wirksamkeit der Seifen.

1. Die schaumbildende Wirkung der Seifen.

Ueber die Ursachen der die Bildung und Erhaltung von Schäumen und Emulsionen begünstigenden Wirkung der Seifen (und ähnlich wirkender Verbindungen) ist viel diskutiert worden. Ohne zunächst auf die bisherigen theoretischen Erklärungsversuche einzugehen, wollen wir uns fragen, in welcher Weise die im vorhergegangenen dargelegten kolloid-chemischen Faktoren zur Lösung des Problems beitragen können. Es war bisher möglich gewesen, Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung verschiedener Seifen und Lösungsmittel

und dem physikalisch-chemischen Verhalten der resultierenden Systeme herzustellen. Welches Verhältnis besteht nun zwischen [solch einer Eigenschaft einer Seife, wie des Hydratationsvermögens und ihrer Fähigkeit Schäume und Emulsionen zu bilden und aufrecht zu erhalten? Eine klare Antwort auf diese Fragen wird auch zur Lösung des Problems der reinigenden Wirkung der Seifen beitragen, welches nach Ansicht zahlreicher Autoren auf das innigste mit der schaumbildenden und emulgierenden Wirkung verknüpft ist. *Die folgenden Abschnitte werden zeigen, daß die schaumbildenden, emulgierenden und reinigenden Eigenschaften der Seifen in der Hauptsache eine Funktion ihres hydrophilen, kolloiden Charakters sind. Nur jene Seifen schäumen und emulgieren, welche unter den Bedingungen ihrer Verwendung flüssige und hydratisierte Kolloide bilden.*

Zunächst sei der Begriff Schaum definiert. Darunter versteht man gewöhnlich eine Zerteilung von Gas in einer Flüssigkeit. Es gibt aber auch sogenannte *feste* Schäume, d. h. Zerteilungen von Gas in festen Körpern, wie z. B. Bimsstein; da aber bei ihrer Entstehung die feste Phase offenbar flüssig war, so sind sie nur als eine Unterabteilung der flüssigen Schäume anzusehen. Wenn also im folgenden nicht ausdrücklich anders bemerkt wird, beziehen sich unsere Ausführungen nur auf *flüssige Schäume*.

Wichtig ist weiter die Unterscheidung zwischen der *Bildung* eines Schaumes und seinem *Weiterbestehen* nach der Bildung. Die Autoren, die sich mit diesen Fragen beschäftigten, haben nur selten dies beachtet. Der bloße Kontakt zwischen einem Gas und einem schaumfähigen Agens gibt noch keinen Schaum, das Gas muß mit demselben geschüttelt oder in dasselbe eingeblasen werden. Wenn wir so ohne weiteres von einem schaumbildenden Material sprechen, so meinen wir ein solches, welches den einmal gebildeten Schaum auch *stabilisiert*.

1. Zur Feststellung irgendeiner Beziehung zwischen den kolloiden Eigenschaften (oder spezieller zwischen dem Hydratationsvermögen) verschiedener Seifen und ihrer Fähigkeit zu schäumen, wollen wir zunächst die Natriumseifen der Essigsäurereihe näher untersuchen.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden je 10 ccm äquimolarer Lösungen verschiedener Seifen in hohe Proberöhren (30 cm hoch, 2 cm breit) gegeben und geschüttelt. Damit im Hinblick auf die Schaumbildung alle Proben gleich behandelt würden, wurden alle

Röhren in einen Rahmen gespannt und zusammen 30 Sekunden hindurch geschüttelt. Aus Gründen, die uns noch später klar werden sollen, muß die Temperatur sorgfältig überwacht werden. Da überdies das Verhalten der Systeme bei einer bestimmten Temperatur ein anderes ist, wenn die Systeme von einer höheren Temperatur ausgehend auf diese gebracht wurden, als wenn sie von einer niederen Temperatur ausgehend auf die gewünschte Temperatur erwärmt wurden, wurden daher alle Röhren, Wasser und Seife zunächst auf eine niedrige Temperatur, und zwar auf 8° C gebracht. Nach 24 stündigem Verweilen bei dieser Temperatur wurden die Lösungen durch Mischen von Wasser und Seife hergestellt. Nach abermaligem 24 stündigen Stehen und sorgfältigem Mischen bis zur Erreichung einer (anscheinend) homogenen Lösung wurden die Röhren 30 Sekunden lang heftig geschüttelt, um Schaumbildung zu veranlassen. Nach 4 Minuten wurden sie photographiert, zwei Stunden lang im Thermostaten gehalten und abermals photographiert. Nach dieser ersten Versuchsreihe wurden die Röhren mit ihren Reaktionsgemischen auf die nächst höhere Temperatur, nämlich 26° C erwärmt und bei dieser abermals 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde wie oben geschüttelt und photographiert. Dasselbe Verfahren wurde bei 50° und 100° C wiederholt.

Die auf diese Weise bei den Natriumseifen der Essigsäurereihe (Konzentration 2 m) erhaltenen Resultate sind in den Fig. 77 u. 78 (Taf. 22) photographisch wiedergegeben. Es ist dies ein Versuch, festzustellen, an welcher Stelle der Reihe und bei welcher Konzentration Schaumbildung aufzutreten beginnt. Wir sehen, daß bei 8° C (unterste Röhrchenreihe in Fig. 77) im Falle des Formiats, Azetats, Propionates, Butyrates und Valeriates kein Schaum auftritt. Eine Andeutung eines solchen zeigt das Kapronat, deutlich aber ist die Schaumbildung erst beim Kaprylat. Die höheren Seifen geben bei dieser Temperatur mit Wasser keine homogenen Gemische („Lösungen")[1]). Die Mischungen schäumen

[1]) Die höheren Seifen nehmen wohl das ihnen zur Verfügung gestellte Wasser auf, geben aber so visköse Systeme, daß sie praktisch als fest angesehen werden können. Deshalb kann in sie auch nicht leicht Luft durch Schütteln oder Schlagen hineingebracht werden. Ebenso wie bei Emulsionen (siehe M. H. Fischer und M. O. Hooker, Fats and Fatty Degeneration, 36) ist eine mittlere Seifenkonzentration, bei welcher das System ein flüssiges hydratisiertes Kolloid vorstellt, der Schaumbildung am günstigsten. Die Seifen der Essigsäurereihe sind bei gewöhnlicher Temperatur auch noch bei Anwesenheit beträchtlicher Wassermengen fest. Aus diesem Grunde ist keine derselben ein so gut schäumendes und emulgierendes Agens wie die Oleate, Linolate und andere flüssige Seifen. Im allgemeinen verlaufen die Schmelzpunkte der Seifen der

Ameisen-säure Na OH
Essig-säure Na OH
Propion-säure Na OH
Butter-säure Na OH
Valerian-säure Na OH
Capron-säure Na OH
Capryl-säure Na OH
Caprin-säure Na OH
Laurin-säure Na OH

Fig. 76

1
2
3
4
5
6
7
2n-Natronseifen 100°C nach 2 Std.
(1) Formiat
(2) Acetat
(3) Propionat
(4) Butyrat
(5) Valerat
(6) Capronat
(7) Caprylat
2n-Natronseifen 50°C nach 2 Std.
2n-Natronseifen 26°C nach 2 Std.
2n-Natronseifen 8°C nach 2 Std.

Fig. 77

Fig. 78

also nicht und wir haben daher die betreffenden Röhren in dieser Versuchsreihe wie auch in den folgenden nicht mitphotographiert.

Bei 26° C ist das Bild ein ähnliches, nur zeigt das Kapronat keine Zeichen von Schaumbildung und das Kaprylat schäumt viel weniger als bei 8°. Bei 50° C und 100° C schäumt gleichfalls nur das Kaprylat, wenn auch weniger stark als bei den niedrigeren Temperaturen. Fig. 78, welche das Aussehen der Mischungen nach zwei Stunden wiedergibt, zeigt, daß die Schäume nicht von Dauer sind. Am raschesten verschwinden sie bei den hohen, am beständigsten sind sie bei den niedrigen Temperaturen.

Nach unserem Dafürhalten bilden die niedrigsten Seifen bloße Lösungen mit Wasser, sie zeigen keine hydrophilen Eigenschaften und schäumen daher auch nicht. Natriumkaprylat mit seinem sehr merklichen, wenn immer auch noch geringen Hydratationsvermögen gibt den ersten befriedigenden Schaum. Dieses Schaumbildungsvermögen ist jedoch bei niedrigen Temperaturen am deutlichsten ausgeprägt, da bei diesen das Hydratationsvermögen am größten ist. Mit Erhöhung der Temperatur geht das Natriumkaprylat/Wassersystem in eine echte Lösung über, weswegen seine hydrophilen, kolloiden Eigenschaften und damit sein Schaumbildungsvermögen vermindert werden. Die höheren Seifen schäumen nicht, weil nicht genug von ihnen „gelöst" wird, um ein flüssiges, hydratisiertes kolloides System zu ergeben; mit anderen Worten wird das aufgenommene Wasser nur zur Bildung einer festen Mischung verwendet, in welcher Luft nicht verteilt werden kann oder die Seife ist so „unlöslich", daß das Wasser frei bleibt und keinen beständigen Schaum ergeben kann.

Essigsäurereihe parallel jenen der anderen Fettsäurereihen, liegen aber höher als dieselben. Alle Fettsäuren unter der Kapronsäure sind bei oder unter 0° C flüssig. Kaprylsäure schmilzt bei 16,5°, Kaprinsäure bei 31,3°, Laurinsäure bei 43,6°, Myristinsäure bei 53,8°, Palmitinsäure bei 62°, Margarinsäure bei 60°, Stearinsäure bei 69,3°, Arachidinsäure bei 77° C. Die niedrigsten Seifen der Essigsäurereihe sind in Wasser „löslich" und geben selbst bei tiefen Temperaturen flüssige Systeme. Die mittleren Seifen der Reihen geben bei gewöhnlicher Temperatur flüssige hydratisierte Systeme und sind daher die besten Schaumbildner. Die höheren geben sehr visköse bis feste Systeme und sind weniger zur Schaumbildung geeignet. Erhöhung der Temperatur verschiebt alles nach rechts, indem die niedrigen Seifen in das Bereich der Seifen die mit Wasser echte Lösungen geben, verschoben werden und daher ihre schaumbildenden Fähigkeiten verlieren, während die höheren Seifen aus dem Bereich der hydratisierten festen Kolloide in jenes der hydratisierten flüssigen rücken.

2. Die oben beschriebenen Versuche gelten für die Seifenkonzentration 2 m. Wird der Versuch bei der Konzentration m wiederholt, so zeigt sich, daß die früher schäumenden Seifen nun nicht schäumen, während die höheren vorher nicht schäumenden Seifen nun Schaum bilden.

Dies geht aus dem Vergleich der vertikalen Röhrchenreihe Nr. 7 (Kaprylat) in Fig. 77 mit der entsprechend numerierten in Fig. 79 (Taf. 23) hervor. Wir erklären dies damit, daß das Natriumkaprylat bei niedriger Konzentration (Fig. 79) sich mehr dem Zustand einer echten Lösung nähert und im selben Maße seine hydrophilen Eigenschaften verliert. Die nächst höhere Seife, das Natriumkaprat (Röhrchenreihe Nr. 8, Fig. 79) schäumt deutlich. Bei 8° schäumt Na-Kaprat noch nicht, am besten ist die Schaumbildung bei 26° C, weniger gut bei 50° und 100° C.

Zur Erklärung dessen sei daran erinnert, daß bei 8° C das Na-Kaprat noch fest ist und hauptsächlich eine bloß mechanische Zerteilung im Wasser erfährt. Bei 26° C wird der Schmelzpunkt der Seife überschritten; die Seife ist zum Hauptteil im Zustand eines hydrophilen Kolloids und nur zum kleinen Teil im Zustand einer echten Lösung, es kommt daher zum Maximum der Schaumbildung. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich der Zustand des Seife-Wassersystems in der Richtung einer echten Lösung der Seife im Wasser auf Kosten des Wassers im Seifenanteil, die Schaumfähigkeit nimmt ab.

Diese allgemeine Gesetzmäßigkeit wiederholt sich bei den höheren Gliedern der Reihe. Natriumlaurat schäumt weder bei 8° und 26° C, wohl aber deutlich bei 50° und noch besser bei 100° C (Röhrchenreihe 9, Fig. 79). Natriummyristat schäumt bei den drei unteren Temperaturen nicht, wohl aber bei 100° C (Röhrchen 10); es bildet erst über 50° C ein (flüssiges) hydrophiles Kolloid (und daher erst dann einen Schaum). Das Natriumpalmitat (Röhrchen 11, Fig. 79) schäumt auch bei der höchsten Temperatur nur wenig. Die Seife adsorbiert das ganze zur Verfügung stehende Wasser und gibt eine dicke gelatinöse Masse, in welche Luft nur schwer eintritt. Der sich bildende Schaum ist daher praktisch fest.

Fig. 80 (Taf. 23) zeigt das Bild derselben Röhren zwei Stunden später. Es zeigt sich, daß die Schäume am raschesten erstens bei den niederen Seifen und zweitens bei den höheren Temperaturen vergehen.

3. Fig. 81 und 82 (Taf. 24) illustrieren das Schaumvermögen von Natriumseifen der Essigsäurereihe bei der Konzentration m/2 unmittelbar

nach der Herstellung des Schaumes und zwei Stunden später. Wir beobachten, daß das Na-Kaprat bei dieser Konzentration das niedrigste schaumfähige Glied ist. Die Menge des gebildeten Schaumes ist aber bei allen Kapratröhrchen (8. Vertikalreihe) geringer als in der korrespondierenden Röhrchenreihe der Fig. 79. Das Laurat hingegen schäumt fast ebensogut wie bei höherer Konzentration. Jedoch ist bemerkenswert, daß das Maximum der Schaumbildung bei 50° liegt, während bei der Konzentration m (Fig. 79) bei 100° die beste Schaumbildung erzielt wurde. Das hängt unseres Erachtens mit der besseren Löslichkeit des Laurats in niederen Konzentrationen und mit der Verminderung des hydrophilen Charakters bei Temperatursteigerung zusammen.

Auch in dieser Versuchsreihe zeigt sich, daß die Beständigkeit der Schäume bei den niederen Seifen und den höheren Temperaturen eine geringere ist.

4. Um die Allgemeinheit der Beziehung zwischen Hydratationsvermögen und Schaumfähigkeit noch weiter festzustellen, dehnten wir unsere Untersuchung auch auf die Kaliseifen der Essigsäurereihe aus. Wie früher gezeigt wurde, besitzen diese eine größere Löslichkeit im Wasser und sind bessere Lösungsmittel für Wasser als die entsprechenden Natronseifen. Es war daher zu erwarten, 1. daß bei einer gegebenen Konzentration die Kaliseifen später zu schäumen beginnen als die entsprechenden Natronseifen; 2. daß das Schaumbildungsvermögen bei Temperaturerhöhung früher verloren geht und 3. daß die Seifen der höheren Fettsäuren auch bei solchen Temperaturen schaumfähig sind, bei welchen die entsprechenden Natronseifen so „unlöslich" sind oder mit Wasser so feste Systeme geben, daß eine Schaumbildung unmöglich wird. Daß dies auch tatsächlich zutrifft, ist aus den Figuren 83 bis 88 zu erkennen.

Bei der Konzentration 2 m beginnt in der Reihe der Kaliseifen die Schaumbildung erst beim Kaprylat (vgl. Fig. 83 [Taf. 25] u. 77). Diese Seife schäumt schwach bei 8° C und verliert diese Eigenschaft sobald die Temperatur gesteigert wird. Erst das Kaprat zeigt bei allen Temperaturen einen beständigen Schaum (8. Röhrchenreihe der Fig. 83). Nach zwei Stunden (Fig. 84, Taf. 25) ist der Schaum in dem einzigen schäumenden Kaprylat-Röhrchen vollständig verschwunden und ebenso in dem auf 100° C erwärmten Kaprat-Röhrchen.

Bei der Konzentration m (Fig. 85, 86, Taf. 26) tritt in der Reihe erst beim Kaprat Schaumbildung auf; ebenso schäumen Laurat und Myristat. Die Kaliseifen beginnen schon bei geringerer Temperatur zu schäumen als die entsprechenden Natronseifen (vgl. Fig. 79), sie verlieren aber die Eigenschaft bei Temperatursteigerung auch früher. Vergleichen wir das Röhrchen 11 der Kalireihe (Fig. 85) mit den analogen Röhren der Natronreihe (Fig. 79), so dokumentiert sich der flüssigere Charakter des Kaliseife/Wasser-Systems durch die bessere Schaumbildung. Das Aussehen der Proben nach zwei Stunden zeigt deutlich (Fig. 86) die raschere Vergänglichkeit der Kaliseifenschäume, verglichen mit dem Verhalten der Natronseifen, und daß bei den höheren Gliedern der Reihe und tieferen Temperaturen die Schaumbeständigkeit am größten ist.

Bei der Konzentration m/2 (Fig. 87) zeigt erst das Kaprat Spuren einer Schaumbildung, der Schaum verschwindet aber innerhalb zweier Stunden vollständig (Fig. 88, Röhrchenreihe 8). Das Laurat, Myristat, Palmitat und Stearat schäumen merklich besser als in den höheren Konzentrationen (vgl. die Reihen 9, 10, 11 und 13 der Fig. 87 mit den entsprechenden der Fig. 85) und die gebildeten Schäume sind auch recht beständig (vgl. Fig. 87 u. 88, Taf. 27 u. 28). Es zeigt sich wieder, daß die Haltbarkeit der Schäume mit der Stellung der Seife in der Reihe zunimmt und, sobald die Seife-Wassersysteme über ihren Schmelzpunkt erwärmt wurden, mit Zunahme der Temperatur abnimmt.

2. Die emulgierenden Eigenschaften der Seifen.

Wir wollen nun zur Erörterung der Beziehungen zwischen den emulgierenden Eigenschaften der Seifen und ihrem Hydratationsvermögen übergehen. Mit Ausnahme der zur Emulgierung nötigen (meist höheren) Konzentration gelten für die Emulgierung dieselben allgemeinen Gesetzmäßigkeiten wie für die Schaumbildung.

Unter einer Emulsion versteht man ein Gemenge zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten. Zwei derartige Flüssigkeiten, wie etwa Oel und Wasser können zwei Typen von Emulsionen bilden, eine, die aus einer Zerteilung von Oel in Wasser, und eine zweite, die aus einer Zerteilung von Wasser in Oel besteht. Milch, die sich leicht mit Wasser mischt, Papier, das in sie getaucht, befeuchtet, ist ein Beispiel für den ersten; Butter, welche sich wohl mit Oel aber nicht mit Wasser mischt, Papier fettet und sich fettig anfühlt, ein solches für den zweiten Typus. Für die Analyse der emulgierenden

Eigenschaften der gewöhnlichen Seifen ist der erste Typus, dessen Repräsentant die Zerteilung von Oel in Wasser ist, in erster Linie von Bedeutung.

Bei der Betrachtung des Emulgierungsvorganges haben wir zu unterscheiden: 1. die bloße Bildung der Emulsion und 2. die Stabilisierung derselben nach erfolgter Bildung. Ebenso wie bei den Schäumen, ist der erste Prozeß im wesentlichen ein mechanischer Vorgang — eine Flüssigkeit ist in einer andern durch irgendwelche Hilfsmittel zu zerteilen. Wenn von Emulgierung und emulgierenden Agentien ganz allgemein gesprochen wird, so versteht man darunter gewöhnlich eine Methode oder eine Substanz, durch welche eine auf mechanischen Weg erzeugte Emulsion stabilisiert werden kann.

Es wurde schon früher[1]) gezeigt, das Oel mit reinem Wasser keine haltbare Zerteilung bilden kann, sondern daß dies erst durch Zusatz sogenannter emulgierender Agentien erreicht wird, die immer hydrophile (lyophile) Kolloide vorstellen. Die besten Vertreter dieser Gruppe sind die Seifen. Die für diesen Zweck gewöhnlich verwendeten Seifen sind natürlich meist gemischte Seifen. Unsere quantitativen Untersuchungen über das Hydratationsvermögen verschiedener reiner Seifen gestatten es, den Emulgierungsprozeß besser als bisher zu verstehen. Wir fragen uns zunächst, welche Beziehung besteht zwischen den hydrophilen Eigenschaften irgendeiner Seife und ihrer emulgierenden Wirksamkeit?

Das Ergebnis unserer experimentellen Untersuchungen sei gleich vorweggenommen: Die besten emulgierenden Agentien stellen jene Seifen vor, die bei der gegebenen Verwendungstemperatur und bei Wasseranwesenheit flüssige Systeme vom Typus Wasser gelöst in Seife vorstellen. Aus diesem Grunde sind unter all den untersuchten Seifen die Oleate, Linolate usw. bei Zimmertemperatur die besten Emulgierungsmittel, da sie, abgesehen von ihrem hohen Hydratationsvermögen, flüssig sind.

Bei Verwendung äquimolarer Lösungen von Natronseifen der Essigsäurereihe beobachten wir folgendes: Die Seifen der niedersten Glieder bis zur Kapronsäure geben keine haltbaren Emulsionen. Ein Natriumkaprylat- oder Natriumkaprat-Wassersystem hingegen liefert bei einer etwas über seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur eine beständige Emulsion. Eine kleine Erhöhung der Temperatur aber

---

[1]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Science 43, 468 (1916); Koll.-Zeitschr. 18, 129 (1916), Fats and Fatty Degeneration (New York 1917).

bedingt schon eine Abscheidung des Oels aus der wässerigen Phase. Ein Gleiches gilt für die Natronseifen der höheren Fettsäuren. Bei niederer Temperatur wirken Na-Myristat, Na-Palmitat, Na-Stearat usw. im Wasser nicht emulgierend; wie aber die Temperatur derart gesteigert wird, daß diese Seifen „in Lösung gehen" (richtiger gesagt flüssige kolloide Systeme vom Typus „Wasser gelöst in Seife" bilden) erhält man sofort beständige Emulsionen. Bei weiterer Temperatursteigerung „bricht" die Emulsion wieder und das Oel scheidet sich aus.

Die niedersten Seifen emulgieren nicht, weil sie mit Wasser echte Lösungen bilden. Mit anderen Worten, diese Systeme haben keine hydrophilen Eigenschaften, das Wasser ist in ihnen zum Hauptteil „frei" und in derartig „freiem" Wasser ist eine Oelemulsion nicht beständig. Mit der fortschreitenden Ausbildung der hydrophilen Eigenschaften bei den Mittelgliedern der Seifenreihe, wird es möglich, beständige Emulsionen zu erhalten, aber nur dann, wenn die Systeme flüssig sind und den Typus „Wasser gelöst in Seife" repräsentieren. Bei solchen Seifen, wie Kaprylat und Kaprat, genügte eine kleine Temperaturerhöhung um sie in echte Lösungen von Seife in Wasser zu verwandeln, und sowie dies erfolgt, ist eine beständige Emulsion nicht mehr möglich.

Aehnlich verhalten sich die Seifen der höheren Fettsäuren. Oel kann in keiner dieser Seifen, selbst wenn ihr Hydratationsvermögen sehr hoch ist, emulgiert werden, solange diese fest sind. Wenn aber die Temperatur genügend gesteigert wird, daß sich flüssige kolloide Systeme ergeben, so emulgieren diese vorzüglich. Fig. 89 zeigt dies für das Na-Palmitat. In 20 ccm m/16 Lösung der Seife wurden 60 ccm Baumwollsamenöl eingetragen und am heißen Wasserbad gehalten. Eine feine Emulsion wurde gebildet (rechte Flasche). Wie aber das System einige Stunden bei 25 °C gehalten wurde, erfolgte, wie die linke Flasche (Fig. 89, Taf. 29) zeigt, die Zerstörung der Emulsion. Bei Erhöhung der Temperatur über den Schmelzpunkt des Na-Palmitat-Wasser-Systems entsteht wieder eine beständige Emulsion. Die höheren Seifen jedoch behalten ihren hohen Hydratationswert (im flüssigen Zustand) innerhalb eines weiten Temperaturbereiches bei, so daß weitere Temperaturerhöhung nicht so rasch zu einem Bruch der durch sie stabilisierten Emulsionen führt wie es bei den niederen Seifen der Fall. Die höheren gehen eben nicht so schnell wie die niederen in das Bereich der echten Lösungen von Seife in Wasser über.

Diese allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bestätigen sich auch, wenn an Stelle der Natronseifen der Essigsäurereihe die entsprechenden

Kaliseifen verwendet werden. Da die Kaliseifen im allgemeinen besser wasserlöslich und bei gleicher Temperatur flüssiger sind als die analogen Natronseifen, so ist zur Erzielung einer beständigen Emulsion mittels Kaliseifen nötig, entweder 1. eine höhere Seifenkonzentration oder 2. Anwendung niedrigerer Temperatur oder aber 3. Verwendung einer höheren Seife der Reihe.

Von einer niedrigen Seife wie K-Kaprylat oder Kaprat ist daher eine höhere Konzentration nötig, um eine beständige Emulsion zu erhalten. Die so erzeugten Emulsionen „brechen" auch leicht bei geringer Erhöhung der Temperatur. Anderseits können die Kaliseifen der höheren Fettsäuren, die bei Anwesenheit von Wasser flüssigere Systeme liefern als die entsprechenden Natronseifen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher letztere unwirksam sind, zur Herstellung stabiler Emulsionen verwendet werden. Kaliumlaurat, K-Myristat oder K-Palmitat wirken bei so niedrigen Temperaturen, bei welchen die analogen Natronseifen sich als wertlos erweisen, als glänzende Emulsionsmittel. Selbst Kaliumpalmitat wirkt bei einer Temperatur, die nur wenig über der gewöhnlichen Zimmertemperatur liegt, ausgezeichnet (Fig. 90, Taf. 29, Flasche links). Da die Kaliseifen besser wasserlöslich sind als die entsprechenden Natronseifen, wird die feine Oelemulsion in hydratisierten Kaliumpalmitat zerstört, sobald die Temperatur auf Siedehitze gesteigert wird. Bei dem in Fig. 90 dargestellten Versuch wurden gleichfalls 60 ccm Baumwollsamenöl in m/16 Kaliumpalmitat durch Verreiben in einem Mörser emulgiert.

3. Ueber die Theorie der Schaumbildung und Emulgierung.

Wenngleich uns die Theorien der Schaumbildung und Emulgierung nicht direkt interessieren, so ist es doch schwierig auf diesen Gebieten zu arbeiten, ohne nach der Natur der Bedingungen zu fragen, welche die Bildung von Schäumen und Emulsionen möglich machen.

Aus den hier und bei anderen Gelegenheiten mitgeteilten Versuchen scheint hervorzugehen, daß permanente Schäume und Emulsionen sich nur dann bilden, wenn die Flüssigkeit, in welcher das Gas oder eine andere Flüssigkeit dispergiert werden soll, und die die physikalisch-chemischen Konstanten des reinen Dispersionsmittels aufweist, sich in eine solche umändert, welche die Charakteristika eines flüssigen hydratisierten Kolloides besitzt.

Ein Gas und eine Flüssigkeit, oder zwei nicht-mischbare Flüssigkeiten können natürlich zwei Typen von Systemen bilden; im ersten Fall kann eine Dispersion des Gases in der Flüssigkeit (ein Schaum)

Gas
Hydratisiertes Na-Oleat
Hydratisiertes Na-Stearat
Öl
Hydratisiertes Na-Oleat

Fig-91

Fig-92

Fig. 81

Fig. 82

Fig. 83

Fig. 84

Fig. 85

Fig. 86

½ N Kaliseifen
6°C
(1) Formiat
(2) Acetat
(3) Propionat
(4) Butyrat
(5) Valerat
(6) Capronat
(7) Caprylat
(8) Caprat
(9) Laurat
(10) Myristat

Fig. 87

Na-
Palmitat
Kalt
Na-
Palmitat
Heiss

Fig. 89

K-
Palmitat
Kalt
K-
Palmitat
Heiss

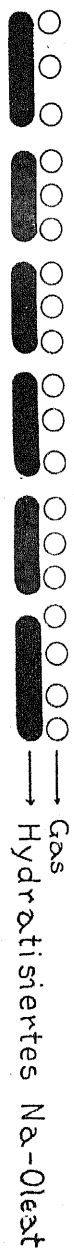
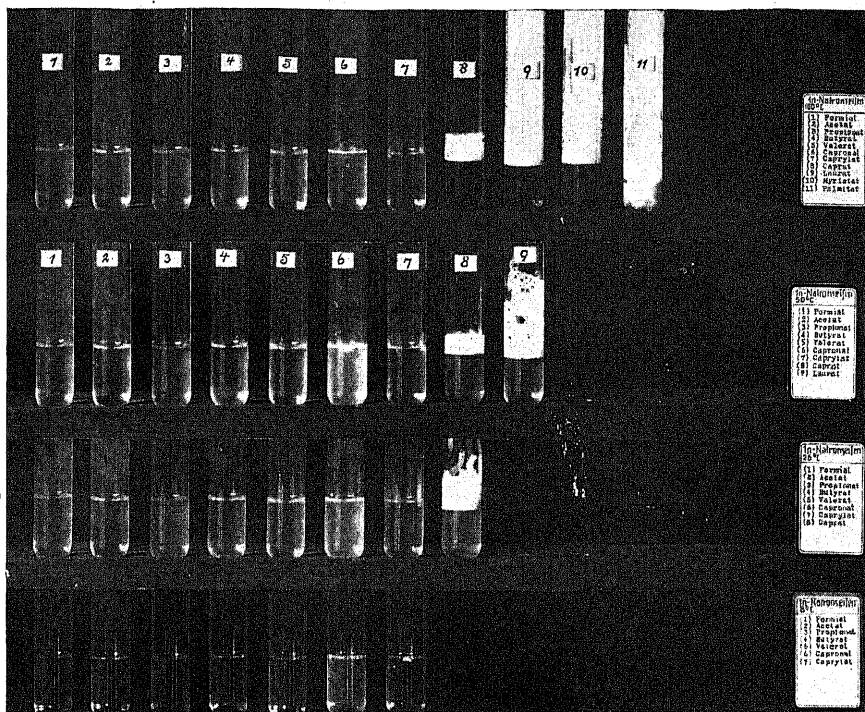
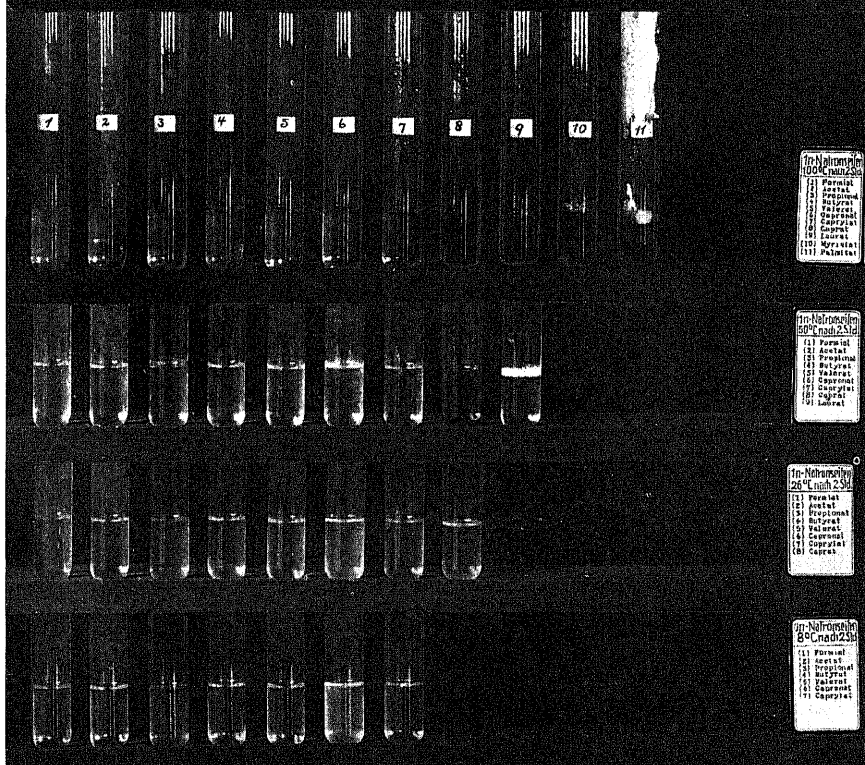
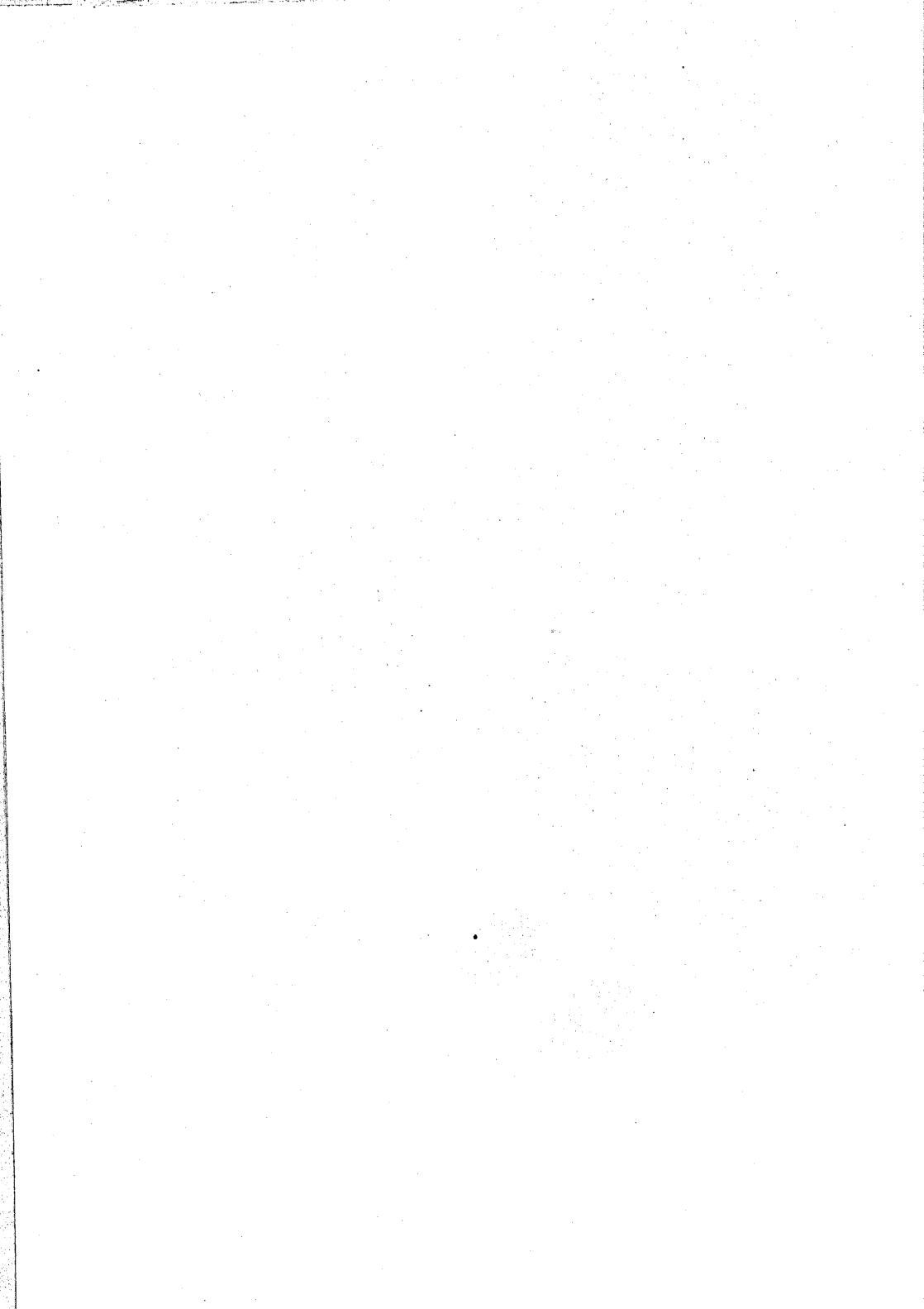
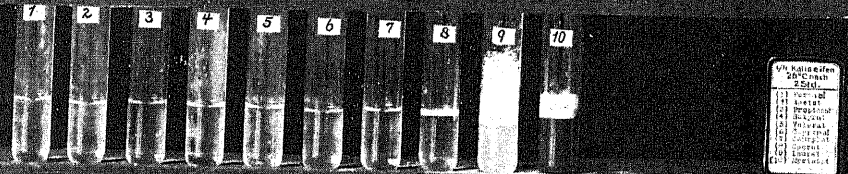
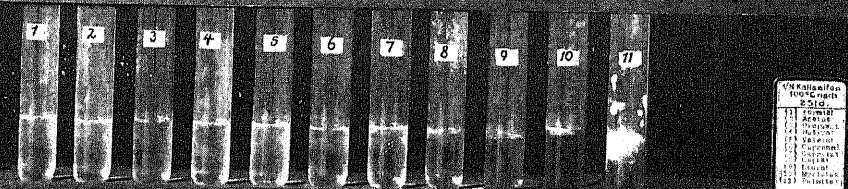
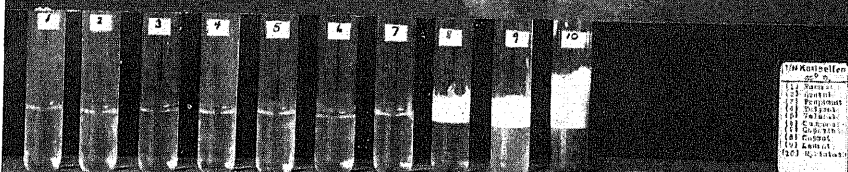
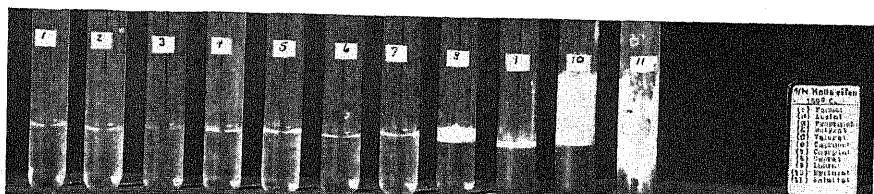
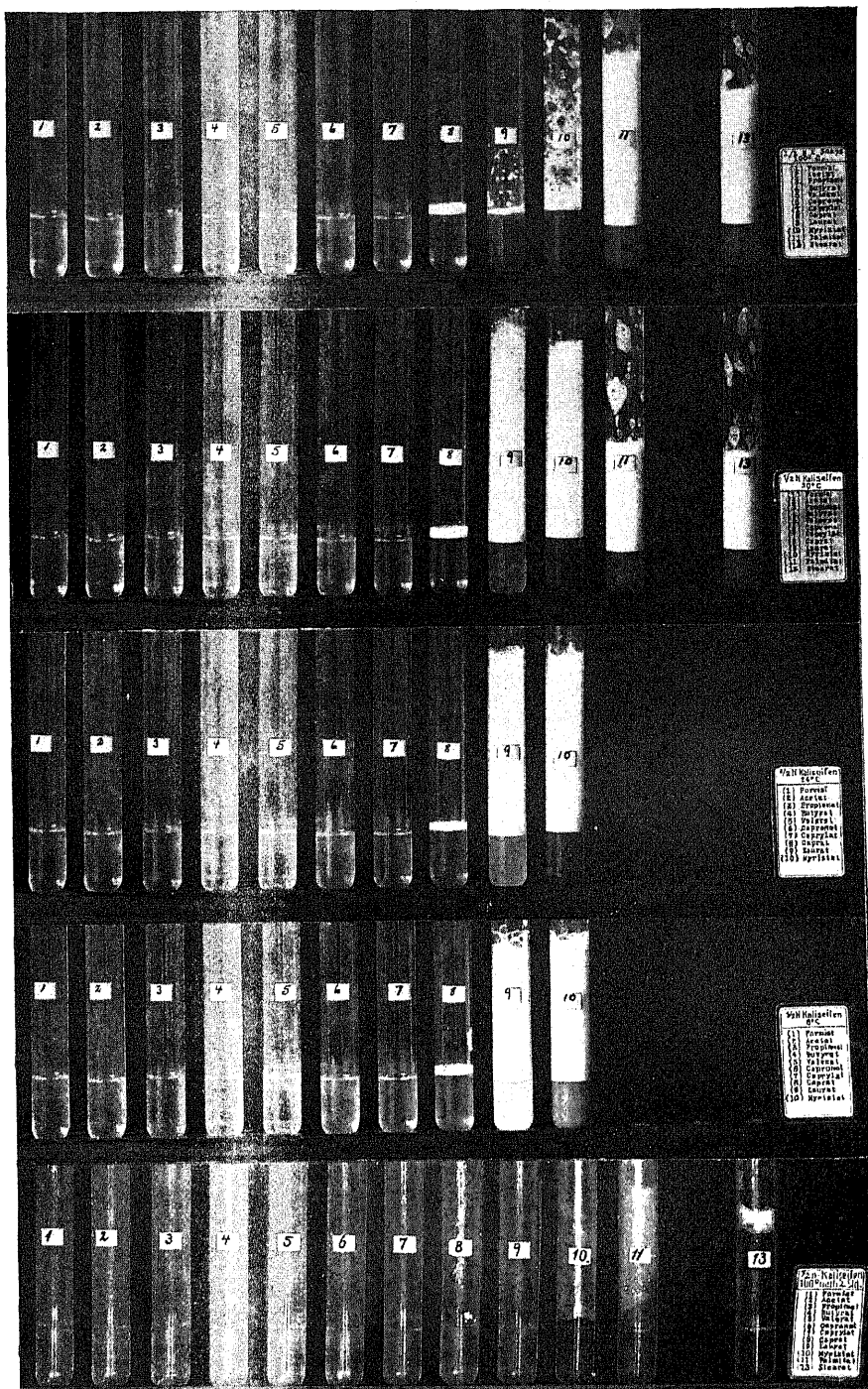
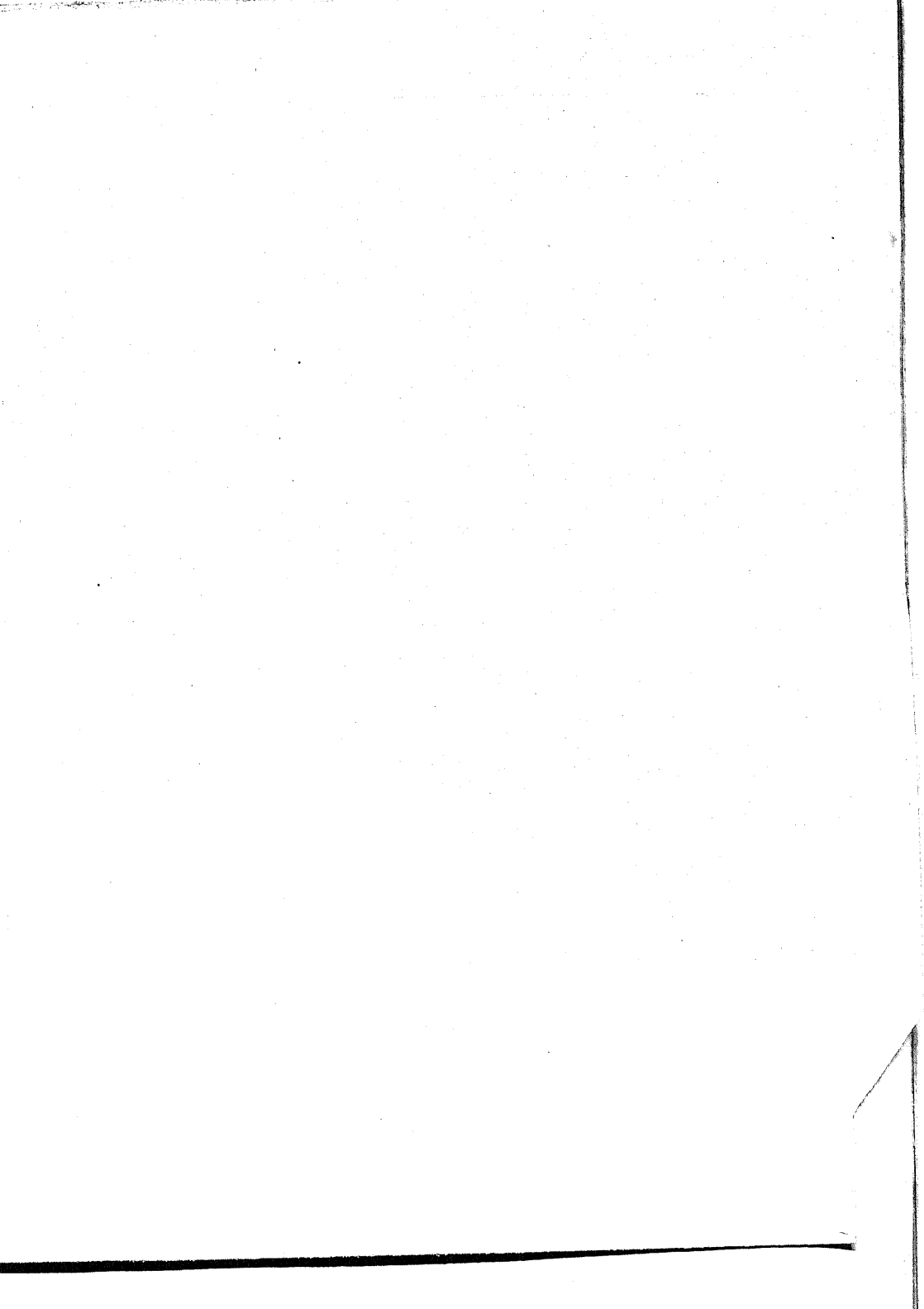
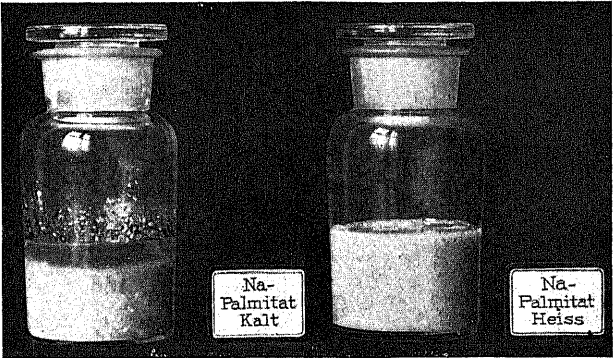
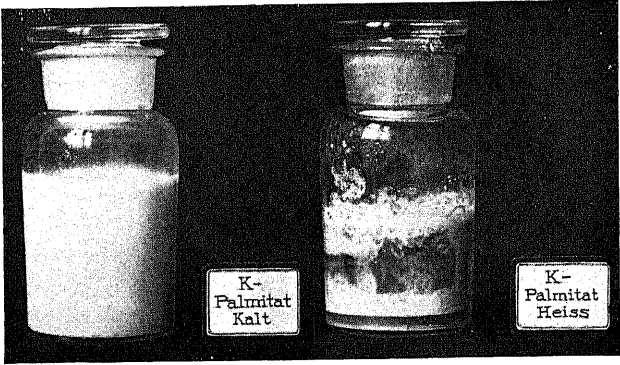



Fig. 90

oder eine Dispersion der Flüssigkeit im Gas (ein Nebel) erzeugt werden; im zweiten Fall ist eine Dispersion der Flüssigkeit *a* in *b* (z. B. Oel in Wasser) oder eine der Flüssigkeit *b* in *a* (z. B. Wasser in Oel) möglich. Betrachtet man die aus Gas plus Flüssigkeit, bzw. die aus Flüssigkeit in Flüssigkeit bestehenden Systeme, so fällt vor allem die Tatsache auf, daß es leichter ist eine beständige Dispersion von Gas in Flüssigkeit, oder einer bestimmten Flüssigkeit *a* in einer zweiten *b* zu erhalten als den entgegengesetzten Systemtypus.

Indem wir versuchten, die diesem Verhalten zugrunde liegende allgemeine Beziehung festzustellen, schien es uns, daß eine von uns bereits früher ausgedrückte Meinung[1]) die Dinge befriedigend erklärt. Bei Gleichbleiben aller anderen Bedingungen, wird jener Stoff leichter in einem zweiten zerteilt, der sich mechanischen, deformierenden Eingriffen gegenüber weniger widerstandsfähig zeigt, der also kürzere Bruchlängen aufweist. Wie dies zu verstehen ist, wird durch Fig. 91 und 92 klar gemacht. Werden Luft und irgendeine Flüssigkeit, z. B. hydratisierte Seife, einer deformierenden Einwirkung wie etwa den Schlägen eines Schaumschlägers ausgesetzt, so ist leicht einzusehen, daß das Gas leichter als die Flüssigkeitsmassen der hydratisierten Seife zerrissen wird. Die Seife wird in längere Fäden oder zusammenhängende Oberflächen ausgezogen werden als das Gas und demzufolge wird das Gas in das hydratisierte Kolloid hineingemischt werden und ein Schaum entstehen.

Was stattfindet, wenn zwei Flüssigkeiten zusammentreten, zeigt schematisch Fig. 92. Die mittlere Linie des Schemas soll die Bruchlänge der Oelfäden, die untere jene der hydratisierten Seife z. B. Na-Oleat vorstellen. Aus diesem Grunde hat das Oel, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen die Tendenz, eher in Tröpfchen zu zerfallen als die hydratisierte Seife, die demzufolge die unzerteilte, umhüllende Phase bildet. Es gibt jedoch andere Seifen, die, obgleich hydratisierbar, Flüssigkeiten ergeben, deren Fäden beim Ausziehen eher zerfallen als etwa Na-Oleat, oder welche bei der verwendeten Temperatur nahezu fest sind, so daß sie in kurze Bruchstücke zerfallen. Derartige Seifen sind z. B. Magnesiumoleat, Natriumstearat usw. Im Vergleich zur Bruchlänge des Oels wäre ihre Bruchlänge ungefähr von dem durch die obere Linie der Fig. 92 dargestellten

---

[1]) M. H. Fischer u. M. O. Hooker, Fats and Fatty Degeneration 32 (New York 1917).

Ausmaß. Diese Stoffe werden daher, unter sonst identischen Bedingungen, die Tendenz haben, sich in Oel zu verteilen, also Emulsionen vom Typus Wasser in Oel liefern.

Die früher mitgeteilten Versuche, in welchen wir die emulgierenden Eigenschaften verschiedener Seifen (wie Na- und K-Palmitat, Na- und K-Stearat) oder das Verhalten dieser Seife/Wassersysteme bei verschiedenen Temperaturen verglichen, beweisen die Richtigkeit dieser allgemeinen Behauptung. Wir versuchten auch die Bruchlängen verschiedener Systeme zu bestimmen, die für die Erzeugung von Schäumen, Nebeln oder der beiden Emulsionstypen vorteilhaft waren. Die diesbezüglichen numerischen Werte hoffen wir bei anderer Gelegenheit mitteilen zu können. Die sogenannte „Fingerprobe" der Leimtechniker gestattet schon die Voraussagen, welcher Systemtypus bei einer Zerteilung von Gas und Flüssigkeit oder Flüssigkeit und Flüssigkeit zu erwarten ist.

Wir sind uns dessen bewußt, daß unter dieser Vorstellung viele sogenannte Theorien der Schaum- und Emulsionsbildung eingereiht werden könnten, die zur Erklärung des Verhaltens jener Systeme aufgestellt wurden. Wie schon früher betont wurde, schließen sich die Vorstellungen — der Solvation und der relativen Bruchlängen zweier Stoffe, der Aenderungen der Oberflächenspannung und der Viskosität, der Mengenverhältnisse beider Phasen, der Entstehung einer dritten Phase zwischen den beiden an der Schaum- oder Emulsionsbildung beteiligten Phasen, der „Oberflächenaktivität" verschiedener chemischer Stoffe, welche eine „Benetzung" der angrenzenden Phasen bewirken, usw. — wie sie von verschiedenen Autoren zur Erklärung der Natur der Schäume und Emulsionen herangezogen wurden, einander nicht aus. [S. Plateau[1]), G. Quincke[2]), F. G. Donnan[3]), H. W. Hillyer[4]), Wa. Ostwald[5]), T. B. Robertson[6]), S. U. Pickering[7]), Ubbelohde u. Goldschmidt[8]), W. D. Bancroft[9]), G. H. A. Clowes[10]),

---

1) S. Plateau, Ann. d. Phys. **141**, 44 (1870).

2) G. Quincke, Ann. d. Phys. **271**, 580 (1888).

3) F. G. Donnan, Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 42 (1899).

4) H. W. Hillyer, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 511 (1903); ibid. **25**, 524 (1903).

5) Wa. Ostwald, Koll.-Zeitschr. **6**, 103 (1910); ibid. **7**, 64 (1910).

6) T. B. Robertson, Koll.-Zeitschr. **7**, 7 (1910).

7) S. U. Pickering, Koll.-Zeitschr. **7**, 15 (1910).

8) Ubbelohde u. Goldschmidt, Handbuch der Oele und Fette **3**, 11 (Leipzig 1910); Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 380 (1912); Koll.-Zeitschr. **12**, 18 (1913); Kolloidchem. Beih. **5**, 427 (1914).

9) W. D. Bancroft, Journ. Phys. Chem. **17**, 501 (1913).

10) G. H. A. Clowes, Journ. Phys. Chem. **20**, 415 (1916).

S. A. Shorter[1]) und J. W. Mc Bain[2])]. Wenn an Stelle des Wassers ein flüssiges Kolloidhydrat tritt, so sind die Eigenschaften des letzteren wohl noch die einer Flüssigkeit, jedoch quantitativ von denen des Wassers verschieden und diese Eigenschaften umfassen eben Oberflächenspannung, Viskosität, Verteilung der gelösten und suspendierten Teilchen usw. Doch hätten wir uns über diese von verschiedenen Autoren aufgestellten Theorien kritisch zu äußern, so müßten wir sagen, daß jede von ihnen nach der Meinung irgendeines anderen Autors verfehlt ist, da sie jede andere ausschließt und allgemeine Gültigkeit beansprucht. Wir betonten wiederholt, daß eine Anzahl von Faktoren unzweifelhaft eine Rolle spielen, die relative Bedeutung jedes einzelnen variiert aber, nicht nur in verschiedenen Schäumen und Emulsionen, sondern auch in ein und demselben Schaum unter verschiedenen Bedingungen.

4. Die Waschwirkung der Seifen.

Der empirischen Praxis ist es gelungen für fast alle technischen Bedürfnisse und Anwendungen Seifen von gut reinigenden Eigenschaften zu liefern, ungeachtet des Umstandes, daß wir über das Warum dieser Seifenwirkung recht wenig wissen. Die folgenden Abschnitte erheben nicht den Anspruch auf diese Frage eine entscheidende Antwort zu geben, aber in Verbindung mit dem bisher Vorgebrachten glauben wir doch eine Formulierung und Lösung damit in Beziehung stehender Allgemeinprobleme geben zu können.

Die vielleicht älteste Theorie des Waschprozesses glaubt die reinigende Wirkung der Seife dem Freiwerden von Alkali bei ihrer Auflösung im Wasser zuschreiben zu müssen. Die Wichtigkeit dieses Faktors ist aber in Mißkredit gekommen. Wenngleich seine Bedeutung zweifelsohne früher überschätzt wurde, so ist es vielleicht doch zu weitgehend, sie gänzlich bestreiten zu wollen. Die Tatsache, daß selbst weiches Wasser, das durch Zusatz von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumhydroxyd, Natriumkarbonat oder Borax alkalisch gemacht wurde, besser zum Waschen brauchbar ist als Wasser allein, scheint es unmöglich zu machen, diesem Umstande jede Bedeutung abzusprechen.

---

[1]) S. A. Shorter, Journ. Soc. Dyers and Colourists **32**, 99 (1916).

[2]) J. W. Mc Bain and C. S. Salmon, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426 (1920)).

Anderseits aber kann der Alkalifaktor nicht die Hauptrolle spielen, denn gerade solche Seifen, die bei der Hydrolyse am meisten freies Alkali abspalten, wie die Seifen der höchsten Fettsäuren, sind oft recht schlechte Waschmittel. Hingegen können solche Seifen, welche unter den Bedingungen ihrer Verwendung streng neutral reagieren, von ideal reinigender Wirkung sein. Um diese Wirkung zu erklären hat man versucht, zwischen der Fähigkeit der Seife Schäume zu bilden und emulgierend zu wirken, eine Parallele zu ziehen. Ist diese Ansicht richtig, und vieles spricht dafür, daß die Waschkraft der Seife hauptsächlich auf diesen Eigenschaften gegründet ist, dann wäre der Wert verschiedener meist verwendeter Seifen auf Grund unserer früheren Bemerkungen in folgender Weise zu beurteilen.

Um eine wirksame Reinigung zu erzielen, ist ein gewisses Minimum mechanischer Bearbeitung unerläßlich. Die beschmutzten Materialien müssen im Waschwasser „eingeweicht", an einem Waschblech gerieben oder in einer Maschine in ähnlicher Weise behandelt werden. Dies stellt im Waschprozeß das für die Erzeugung von Schäumen und Emulsionen notwendige mechanische Element vor. Der „Schmutz" in den Kleiderstoffen und Geweben wird in der hydratisierten Seife des Waschwassers emulgiert.

Die Seife muß nun im Hinblick auf die Förderung einer derartigen Emulgierung und die Stabilität der erzeugten Emulsion beurteilt werden. Von großer Bedeutung wird dabei offenbar 1. die Konzentration in welcher die Seife verwendet wird, 2. die Art der Seife und 3. die Temperatur bei der sie verwendet wird, sein.

Gewöhnlich pflegt man das beschmutzte Material mit fester oder halbfester Seife zu reiben oder mit einer starken Seifenlösung zu tränken. Selbst nach dem Einweichen werden die stärker verunreinigten Stellen noch direkt mit fester oder halbfester Seife eingerieben. Dies weist alles auf die Herstellung einer hohen Konzentration des hydratisierten Kolloides hin, denn nur ein solches wird den „Schmutz" (Fettstoffe und beigemengte feste Körper) leicht und dauernd im Seifenwasser emulgieren.

Die gewöhnlichen Reinigungsseifen (sowohl Wasch- wie Toiletteseifen) sind Natronseifen mehrerer Fettsäuren. Es ist von Interesse, daß die Fabrikanten seit langem für ihre Seifenmassen verschiedene Fette verwenden. Sie beginnen mit flüssigen Fetten (wie Kokosnußöl, Olivenöl, Baumwollsamenöl) und fügen diesen wechselnde Mengen von höheren Fetten (wie Talg, hydriertes Baumwollsamenöl usw.) zu, Die schließlich erhaltene Seife enthält eine große und wechselnde

Reihe von Fettsäuren. Derartige Mischungen werden augenscheinlich eine sehr weitgehende und allgemeine Verwendung finden können. Infolge der Anwesenheit von Seifen der niedersten Fettsäuren schäumen und emulgieren sie selbst bei niederen Temperaturen sehr rasch. Die niedersten Seifen lösen jedoch so rasch, daß die sparsame Hausfrau ihre Verwendung als Verschwendung betrachtet. Namentlich bei Anwendung von heißem Wasser gehen diese Seifen rasch in den Zustand einer „echten" Lösung über. Für das Arbeiten in dem gewöhnlichen „lauwarmen" Wasser wird daher die Anwesenheit von Fettsäuren aus der Mitte der Reihe von Vorteil sein. Doch verlieren auch diese bei Temperaturerhöhung viel von ihrem Reinigungsvermögen. Bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes werden die Seifen der höheren Fettsäuren die wirksamsten sein. Die Palmitate und Stearate behalten ihre kolloiden Eigentümlichkeiten auch dann noch bei, wenn sie den niedrigeren Seifen infolge „Lösung" schon verloren gegangen sind.

Die aufgezählten Tatsachen zeigen, weshalb die Temperatur bei der eine Seife verwendet wird, so bedeutungsvoll für ihre Wirksamkeit ist. Bei Gebrauch von kaltem Wasser ist die Anwendung von Seifen der höheren Fettsäuren nutzlos. Nur jene Seifen, die bei niedriger Temperatur ausgesprochen kolloiden Charakter aufweisen, haben unter diesen Umständen Bedeutung. Dies ist der Grund, warum Natrium- und Kaliumoleat, sowie die aus an niederen Fettsäuren reichen Oelen hergestellten Seifen (Kokusnußölseife, Palmkernölseife) allen anderen vorgezogen werden. Anderseits ist es im warmen Wasser vorteilhaft, die Seifen höherer Fettsäuren gegenwärtig zu haben; daher die allgemeine Praxis bei der Herstellung von Wasch- und Toiletteseifen in „zivilisierten" Ländern zu den flüssigeren Fetten und Oelen Talg, hydriertes Baumwollsamenöl usw. hinzuzumischen. Jedoch hat die Verwendung der höheren Glieder der Säurereihe auch eine Grenze. Die über dem Stearat liegenden Seifen der Essigsäurereihe geben bei unter dem Siedepunkt des Wassers liegenden Temperaturen keine (flüssigen) hydratisierten kolloiden Systeme. Sie werden somit als Waschmittel wertlos. Selbst das Stearat, das seit Einführung der Hydrierungsmethoden bei der Herstellung von Wasch- und Toiletteseifen in steigendem Maße verwendet wird, liegt bereits sehr nahe dieser gefährlichen Grenze. Ein Ausweg aus dieser Schwierigkeit nicht nur beim Stearat, sondern auch bei anderen höheren Fettsäuren, besteht in der Substitution des Natriums der gewöhnlichen Seifen durch das Kalium. Dieser Kunstgriff wird bei den „Rasierseifen" angewendet, bei welchen die stärkere Abnutzung infolge der

höheren Löslichkeit der Seife durch ihre höhere Schaumfähigkeit und Emulgierbarkeit ausgeglichen wird. Diese Substitution des Natriums durch das Kalium hat aber wieder bei den unteren Gliedern der Säurereihe ihre Nachteile, da deren Kaliseifen sich viel leichter in warmem und kaltem Wasser „lösen“, also leicht ihren Charakter als hydratisierte Kolloide einbüßen und daher unökonomisch sind.

II. Teil.

I. Grundzüge des Heiß- und Kaltprozesses der Seifenindustrie.

1. Einleitung.

In diesem Kapitel sollen gewisse technische Verfahren der Seifenindustrie betrachtet werden, um zu untersuchen, ob die bisher dargelegten Vorstellungen als zweck- und zielbewußte Substituenten an Stelle der bisherigen zahlreichen rein empirischen Vorschriften treten können. Eine interessante Tatsache fällt uns dabei zunächst auf. Es ist dem praktischen Seifentechniker, der auf der einen Seite den tausenderlei Problemen, welche mit der Behandlung eines außerordentlich mannigfaltigen Rohmaterials zusammenhängen, gegenübersteht, auf der anderen Seite den Ansprüchen des Publikums auf ein gewisse Eigenschaften aufweisendes Produkt nachzukommen trachtet, in nahezu allen Fällen gelungen, beiden Seiten zu genügen, d. h. ein rationelles Verfahren ausfindig zu machen und ein zufriedenstellendes Produkt herzustellen.

Das zu diesem Zwecke Verwendung findende Material und demzufolge auch die erzeugten Seifen sind so mannigfach, daß eine vollständige Uebersicht über diesen Gegenstand hier nicht möglich ist. Was hier vorgebracht wird, sind nicht viel mehr als die groben Umrisse des Gesamtbildes.

Den idealen Ausgangspunkt für unsere Erörterung würde wohl die qualitative und quantitative Zusammensetzung der in den Seifenkessel eintretenden Fette bilden. Selbst wenn wir von der Anwesenheit des in den Rohfetten und -ölen vorhandenen unverseifbaren Materials (wie anderer Alkohole neben Glyzerin, Beimengungen, die zu den die Hauptmasse des Fettes oder Oeles bildenden Estern keine Beziehung haben usw.) absehen, ermangelt uns noch immer eine genauere Kenntnis der vollständigen Zusammensetzung selbst der gewöhnlicheren Fette und Oele. Und selbst wenn derartig vollständige Analysen verfügbar sind, so beziehen sie sich natürlich nur auf eine Probe, und wie jeder Fettchemiker weiß, kann eine andere den nämlichen Quellen entstammende Probe unter gleichen Bedingungen in

ihrer Zusammensetzung starke Abweichungen zeigen. Ein einfaches Fett oder Oel kann beispielsweise sich je nach der Jahreszeit verschieden verhalten.

Es liegt außerhalb des Rahmens dieses Buches, mehr als nur einige wenige in der Industrie gebrauchte Fette zu erwähnen und ihre ungefähre Zusammensetzung mitzuteilen. Die im Folgenden aufgezählten Beispiele sind entweder darum von Interesse, weil sie einen großen Teil des in der Industrie verwendeten Rohmaterials bilden oder aber, weil ihre qualitative Zusammensetzung und die Eigenschaften ihrer Seifen für uns von besonderem Interesse sind.

2. Die in den Seifenkessel eintretenden Oele, Fette und Wachse.

Von rein chemischem Standpunkt aus ist kein rechter Grund vorhanden zwischen „Fetten" und „Oelen", sowie „Wachsen" zu unterscheiden. Alle drei Substanzen sind im wesentlichen Gemische verschiedener Ester. Fette und Oele, wie auch viele Wachse (wie Japanwachs) stellen fast ausschließlich Glyzeride vor, während andere Wachse wohl aus Estern bestehen, aber das Glyzerin durch irgend einen andern Alkohol vertreten ist. Nichtsdestoweniger hat diese praktische Untersuchung in drei Stoffgruppen — von denen die erste bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die zweite halbfest bis fest, die dritte ausgesprochen fest ist — einigen Wert. *Der physikalische Zustand ist, annähernd der Art und dem Mengenverhältnis der in den Estern auftretenden Fettsäuren parallel, indem in den Oelen die Fettsäuren mit niedrigem, in den Fetten und Wachsen jene mit hohem Schmelzpunkt vorherrschen.* Diese Tatsache ist, wie wir noch sehen werden, im Hinblick auf die physiko-chemischen Unterschiede der Seifen, die aus diesen verschiedenen Ausgangsmaterialien gebildet werden, von großer Bedeutung.

Eine Unterscheidung der Fette in tierische und pflanzliche hat wenig Zweck, da beide qualitativ aus denselben Glyzeriden zusammengesetzt sind. Immerhin wird es mitunter gut sein, wegen der verschiedenartigen Verunreinigungen auf den Ursprung des Fetts zu achten.

Da die Art und die Eigenschaften der gebildeten Seife in hohem Maße von der Art und den relativen Mengen der im Ausgangsmaterial vorkommenden Fettsäuren abhängig ist, wird es angezeigt sein, die qualitative und quantitative Zusammensetzung einiger der gebräuchlichsten Oele, Fette und Wachse mitzuteilen. Die Reihenfolge ist etwas willkürlich angenommen; diejenigen, welche die geringste Anzahl von Fettsäuren enthalten und den niedrigsten Schmelzpunkt haben, sind zuerst auf-

gezählt. Eine eingehendere Behandlung des Gegenstandes fällt außer den Rahmen dieses Buches; für diesen Zweck muß auf die gebräuchlichen Handbücher[1]) und die diesbezüglichen Originalarbeiten hingewiesen werden.

Leinöl. Hazura und Grüssner geben als Mittelwerte an:

Oelsäure	5 Proz.
Linolsäure . . .	15 Proz.
Linolensäure . . .	15 Proz.
Isolinolensäure . .	65 Proz.

J. Lewkowitsch[2]), der diese Analyse in Zweifel zieht, macht folgende Angaben:

Feste Fettsäuren (Palmitin-, Myristin-, Stearin-, Arachidinsäure) . . .	7,5 Proz.
Linolsäure	36,5 Proz.
Linolensäure	56,0 Proz.

Mohnöl. Das Gesamtöl enthält 6,67 Proz. fester Fettsäuren [Tolman und Munson][3]). Die flüssigen Fettsäuren bestehen nach Hazura und Grüssner aus:

Oelsäure	30 Proz.
Linolsäure . . .	65 Proz.
Linolensäure . .	5 Proz.

Baumwollsamenöl. Nach Twitchell, Farnsteiner, Tolman und Munson[4]) enthält das Gesamtöl 22,3—32,6 Proz. feste Fettsäuren, hauptsächlich Palmitin- und ein wenig Arachidinsäure. Die flüssigen Fettsäuren setzen sich nach Hazura aus annähernd 40 Proz. Oelsäure und 60 Proz. Linolsäure zusammen. Sesamöl besteht nach Hazura aus 12,1 bis 14,1 Proz. fester Säuren, im übrigen aus flüssigen Säuren (ca. 15,8 Proz. Linolsäure und 72,1 Proz. Oelsäure).

Olivenöl. Nach Tolman und Munson[5]) bilden die festen Säuren je nach der Herkunft des Oels 2—17,72 Proz. Sie sind der Hauptsache nach Palmitinsäure mit einer Spur Arachidinsäure. Stearin-

---

[1]) Vgl. z. B. J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes, 5. Ed. [II] (London 1914); Merklen, Étude sur la constitution des savons du commerce (Marseilles 1906), deutsch von F. Goldschmidt (Halle a. S. 1907); Ubbelohde-Goldschmidt, Handbuch der Oele und Fette (Leipzig 1910).

[2]) J. Lewkowitsch, loc. cit. [II], 61.

[3]) L. M. Tolman u. L. S. Munson, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 960 (1903).

[4]) L. M. Tolman u. L. S. Munson, zitiert bei J. Lewkowitsch, loc. cit. 197.

[5]) L. M. Tolman u. L. S. Munson, loc. cit. 956.

säure fehlt. Die flüssigen Fettsäuren bestehen nach Hazura und Grüssner aus 93 Proz. Oel- und 7 Proz. Linolsäure.

Rizinusöl. Das Gesamtöl scheidet beim Stehen in der Kälte 3—4 Proz. Stearin- und Rizinolsäure [Krafft][1]), sowie 1 Proz. Dioxystearinsäure (Juillard) ab. Die flüssigen Fettsäuren bestehen zum überwiegenden Teil aus Rizinolsäure und etwas Isorizinolsäure. Oelsäure scheint zu fehlen (Hazura und Grüssner[2]).

Leberthran enthält gewöhnlich beträchtliche Mengen Stearin- und Palmitinsäure, von welchen das in den Handel gelangende Oel meist befreit ist. Von verschiedenen Autoren wurden kleine Mengen von Essig-, Butter-, Valerian- und Kaprinsäure nachgewiesen. Oelsäure fehlt und man ist der Meinung, daß die Hauptmasse der Fettsäuren aus Säuren besteht, die weniger gesättigt sind als jene der Oelsäurereihe. Nach Heyerdahl[3]) wurden folgende Mengen verschiedener Säuren sicher isoliert:

Palmitinsäure . .	4 Proz.
Jekolsäure . . .	20 Proz.
Therapinsäure . .	20 Proz.

Palmöl ist eine Mischung von Glyzeriden der Oelsäure und verschiedener fester Fettsäuren, welch letztere zu 98 Proz. aus Palmitin und ein oder weniger Prozent Stearinsäure bestehen sollen. Unter den flüssigen Fettsäuren haben Hazura und Grüssner Linolsäure nachgewiesen.

Muskatnußöl setzt sich nach J. Lewkowitsch[4]) zusammen aus:

Myristinsäure	73 Proz.
Oelsäure	3 Proz.
Linolensäure	0,5 Proz.
Ameisen-, Essig-, Zerotinsäure	kleine Mengen
Aetherische Oele	12,5 Proz.
Unverseifbares und Harzstoffe	10,5 Proz.

Kakaobutter enthält über 40 Proz. Stearinsäure, 30 Proz. Oelsäure. Die Anwesenheit einiger anderer Fettsäuren wurde zwar behauptet, ihr Prozentsatz ist aber noch umstritten. Palmitin-, Arachidin- und Linolsäure sind nachgewiesen; sehr wahrscheinlich ist das Vorhandensein von Laurin- und Kaprylsäure.

---

1) F. Krafft, Chem. Ber. 21, 2730 (1888).
2) Zitiert bei J. Lewkowitsch, loc. cit. [II], 398.
3) Heyerdahl, zitiert bei Lewkowitsch 430.
4) J. Lewkowitsch, loc. cit. [II], 564.

Palmkernöl. Dieses interessante und viel verwendete Fett hat nach Elsdon [1]) folgende Zusammensetzung:

Kapronsäure . . .	2 Proz.
Kaprylsäure . . .	5 Proz.
Kaprinsäure . . .	6 Proz.
Laurinsäure . . .	55 Proz.
Myristinsäure . .	12 Proz.
Palmitinsäure . .	9 Proz.
Stearinsäure . . .	7 Proz.
Oelsäure	4 Proz.

Palmkernöl wird namentlich als Beimischung zu anderen Fetten und Oelen bei der Seifenerzeugung viel gebraucht. Ebenso wie Kokosnußöl eignet es sich ausgezeichnet für den sog. „Kaltprozeß". Das frische Oel wird bei der Herstellung von Pflanzenbutter verwendet.

Kokosnußöl. J. Lewkowitsch führt eine von Paulmyer ausgeführte Analyse an, nach welcher dieses Oel sich zusammensetzt aus:

Kapronsäure . .	0,25 Proz.
Kaprylsäure . .	0,25 Proz.
Kaprinsäure . .	19,50 Proz.
Laurinsäure . .	40,0 Proz.
Myristinsäure .	24,0 Proz.
Palmitinsäure .	10,6 Proz.
Oelsäure . . .	5,4 Proz.

Lewkowitsch hält die Zahlen für Oel-, Kapron- und Kaprylsäure sicherlich für zu niedrig. Eine Analyse von Elsdon zeigt folgendes:

Kapronsäure . . .	2 Proz.
Kaprylsäure . . .	9 Proz.
Kaprinsäure . . .	10 Proz.
Laurinsäure . . .	45 Proz.
Myristinsäure . .	20 Proz.
Palmitinsäure . .	7 Proz.
Stearinsäure . . .	5 Proz.
Oelsäure	2 Proz.

Die Zahl für Oelsäure dürfte nach Lewkowitsch auch hier zu niedrig, die für Stearinsäure zu hoch sein.

---

[1]) Elsdon, zitiert ebenda [II], 621.

Japanwachs (Japantalg). Der wichtigste Bestandteil ist Palmitinsäure; daneben sollen Stearin-, Arachidin- und Oelsäure vorkommen[1].

Gänsefett besteht im wesentlichen aus Oel-, Palmitin- und Stearinsäure. Daneben sind auch kleinere Mengen niedriger, flüchtiger Fettsäuren anwesend.

Schweinefett. Nach E. Twitchell[2]) ist Schweineschmalz folgendermaßen zusammengesetzt:

Linolsäure . . . . 10,06 Proz.
Oelsäure . . . . 49,39 Proz.
Feste Säuren (Differenz) . 40,55 Proz.

Möglicherweise ist auch Linolensäure anwesend. Unter den festen Säuren befinden sich Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure.

Talg ist hauptsächlich eine Mischung von Palmitin-, Stearin- und Oelsäure. Nach einer von Link im Laboratorium J. Lewkowitsch[3]) ausgeführten Untersuchung sind 23,2 Proz. Stearinsäure, 28,4 Proz. Palmitin- und 48,4 Proz. Oelsäure anwesend. Möglicherweise treten auch andere Säuren, wie Linolensäure, spurenweise auf.

Butterfett. Es wurde darin die Gegenwart folgender Säuren festgestellt: Essig- (?), Butter-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Arachidin-, Stearin- und Oelsäure. Möglicherweise kommen auch Oxysäuren vor; ebenso wird die Anwesenheit von Linolensäure behauptet. Folgende Tabelle nach J. Lewkowitsch gibt die Mengenverhältnisse der Glyzeride verschiedener Fettsäuren wieder:

Glyzeride	J. Bell	W. Blyth	Spallanzani*)
Butyrin	7,012	7,7	5,080
Kaproin	} 2,280	0,1	1,020
Kaprylin und Kaprin .			0,307
Olein	37,730	42,2	} 93,593
Palmitin, Stearin usw.	52,978	50,0	
	100	100	100

*) Spallanzani, Staz. Speriment. Ital. 23, 417 (1890).

Bienenwachs besteht zum größten Teil aus freier Zerotinsäure und kleinen Mengen freier Mellisinsäure und ungesättigter an Alkohole

[1]) J. Lewkowitsch, loc. cit. [II], 654.
[2]) E. Twitchell, Journ. Soc. Chem. Industry (1895), 515.
[3]) J. Lewkowitsch, loc. cit. [II], 767.

gebundenen Fettsäuren. Zerylalkohol kommt frei vor. Bienenwachs enthält wenig oder kein Glyzerin: an dessen Stelle treten andere Alkohole.

3. Die Bedeutung einiger Konstanten der Oele und Fette für die Kolloidchemie der Seife.

Da die Erlangung einer vollständigen Analyse der zu verarbeitenden Fette für den Seifenchemiker kaum möglich ist, so muß er sich in der Praxis mit der Kenntnis ihres spezifischen Gewichtes und Schmelzpunktes, ihrer Verseifungs- und Jodzahl, der Reichert-Meissl-Zahl usw. begnügen. Für den technisch Uneingeweihten sei die Bedeutung dieser Zahlen und ihr wahrscheinlicher Wert für eine Vorausbestimmung der kolloiden Eigenschaften der zu erhaltenden Seife bei Ermangelung vollständigerer Analysen hier kurz erörtert.

Da die natürlichen Fette und Oele keine durch einen einheitlichen wohldefinierten Schmelzpunkt gekennzeichneten chemischen Verbindungen vorstellen, so ist leicht einzusehen, daß bei Schmelzpunktbestimmungen nach irgend einer der zahlreichen Methoden oft nichtübereinstimmende Resultate erhalten werden. Im allgemeinen darf jedoch behauptet werden, daß, je niedriger der Schmelzpunkt eines Fettes oder Oeles ist, um so größer der Gehalt an Fettsäuren von niedrigem Schmelzpunkt wie Oleaten, Linolaten und niedrigen Gliedern der Essigsäurereihe sein wird.

Das spezifische Gewicht einer reinen Fettsäure ist meist niedriger, je höher die Säure in der Reihe steht. Zwischen den spezifischen Gewichten der Fettsäuren verschiedener Reihen bestehen jedoch große Unterschiede. Aus diesem Grunde ist es schwer, eine Beziehung zwischen dem spezifischen Gewicht gemischter Glyzeride und der Art der in ihnen vorhandenen Säuren herzustellen. Im allgemeinen ist es aber wahrscheinlich, daß, je niedriger das spezifische Gewicht eines Fettes ist, um so größere Mengen höherer Fettsäuren irgendwelcher Art vorhanden sein werden.

Unter der Verseifungszahl eines Oeles, Fettes oder Wachses versteht man die zur vollständigen Verseifung von 1 g Oel, Fett oder Wachs erforderliche Menge von Kaliumhydroxyd in Milligrammen; sie ist bedeutungsvoll zur Feststellung der zur vollständigen Neutralisation der Fettsäuren des Fettes, Oeles oder Wachses erforderlichen Laugenmenge. Unter sonst gleichen Umständen weist eine hohe Verseifungszahl auf einen hohen Gehalt an niederen Fettsäuren hin.

Die Reichert-Meissl-Zahl gibt die Anzahl Kubikzentimeter Zehntelnormal-Kaliumkarbonatlösung an, die nötig, um jenen Anteil flüchtiger Fettsäuren zu neutralisieren, der aus 2,5 g eines Fettes durch Destillation nach dem Reichert'schen Verfahren erhalten wird, sie gibt ein Maß von der Menge der in einem gemischten Fett enthaltenen flüchtigen Fettsäuren und trägt damit zur Beurteilung bei, ob die zu erzeugende Seife innerhalb des Bereiches der gewöhnlich für Waschzwecke verwendeten Seifen fällt.

Die Jodzahl eines Fettes oder einer Fettsäure ist ein Maßstab für die im Fett enthaltenen ungesättigten Säuren. Sie kann bei vergleichenden Untersuchungen als Anhaltspunkt für das wahrscheinliche Mengenverhältnis der in einem Fett, Oel oder Wachs anwesenden gesättigten und ungesättigten Säuren dienen und einen Schluß auf das Mengenverhältnis der Seifen dieser beiden Fettsäurereihen und ihrer physikalisch-chemischen und kolloidchemischen Eigenschaften gestatten.

4. Die Seifenerzeugung durch Heiß- und Kaltverfahren.

Bekanntlich kann Seife sowohl auf kaltem als heißem Wege hergestellt werden. Vom chemischen Standpunkt führen beide zum gleichen Ergebnis. In beiden Fällen wird zur abgewogenen Menge Fett oder Oel, die (durch vorhergegangene Analyse ermittelte) zur Umwandlung des Fettes in Neutralseife erforderliche Menge Aetznatron zugesetzt. Als Endergebnis erhält man eine Neutralseife, die eine gewisse Menge Wasser plus dem beim Umwandlungsprozeß des Fettes abgespaltenen Glyzerin enthält.

Die praktische Erfahrung lehrt, daß, obgleich die Herstellung in der Kälte das einfachere Verfahren vorstellt, seine Ergebnisse nicht immer so befriedigend sind, als wenn der Prozeß bei höherer Temperatur verläuft. Sie lehrt aber auch weiter, daß gewisse Fette beim Kaltverfahren sehr zufriedenstellende Seifen liefern, während dies bei anderen niemals der Fall ist. Die Extreme auf der einen Seite sind Rizinus-, Baumwoll- und auch Palmkernöl, auf der anderen hydriertes Baumwollöl, Stearin und Japanwachs.

Was dabei geschieht, wird ersichtlich, wenn Qualität und Quantität der in diesen Fetten und Oelen enthaltenen Fettsäuren mit den physikalisch-chemischen und kolloiden Eigenschaften der aus diesen Fettsäuren erzeugten Seifen (wie diese durch Fig. 1 bis 13[1]) illustriert werden) verglichen werden. Seifen können auf kaltem Wege

[1]) Kolloidchem. Beih. **15**, Tafel 1—4.

nur aus solchen Fetten hergestellt werden, die annähernd flüssig oder deren Fettsäuren bei der Temperatur, bei welcher gearbeitet wird, flüssig sind. Früher wurde dieses Verfahren regelmäßig bei Oelen wie Oliven-, Kokos- und Baumwollöl angewendet. Da aber einerseits immer größere Mengen der genannten Rohstoffe Genußzwecken zugeführt wurden, anderseits die daraus erzeugten Seifen relativ weich sind, daher sich rasch verbrauchen und z. B. für Toilettezwecke ein etwas härteres Produkt erwünscht ist, ist man daran gegangen, diese Oele mit immer größeren Mengen von höher schmelzenden Fetten zu mischen. Damit vergrößerten sich aber die Schwierigkeiten des „Kaltverfahrens", da diese Fette reich an Palmitin-, Stearin- und anderen Säuren sind und auf diesem Wege nicht verseift werden können. Bei höheren Temperaturen geht dies natürlich sehr leicht. Da die Verseifung exotherm verläuft, wird bei dieser Reaktion eine beträchtliche Wärmemenge frei, die das Gemisch erwärmt, so daß selbst Fettsäuren, deren Schmelzpunkt beträchtlich über der Umgebungstemperatur liegt, noch in der „Kälte" verseift werden können. Die höheren (festen) Fettsäuren werden auch viel langsamer verseift als die niedrigen — daher die allgemeine Praxis im Kaltverfahren, das Reaktionsgemisch mehrere Tage stehen zu lassen, wobei die Behälter durch Strohsäcke vor dem Verlust der erzeugten Reaktionswärme geschützt werden.

Bezüglich des jetzt fast allgemein eingeführten „Heißverfahrens" genügt die Bemerkung, daß bei höherer Temperatur alle verwendeten Oele und Fette (sowie deren im Twitchell-Verfahren gebrauchten Fettsäuren) flüssig sind und daher die Verseifung rasch und zufriedenstellend von statten geht. Da zur vollständigen Verseifung in der Hitze nur wenige Stunden erforderlich sind, wird dieses Verfahren vom Fabrikanten dem mehrere Tage dauernden Kaltverfahren vorgezogen, während welcher Zeit sämtliche Behälter und Maschinen der Fabrik von einer einzigen Schicht des Materials beansprucht werden.

Das Gesagte kann leicht durch Laboratoriumsversuche, die dem Weg des Seifenchemikers nachfolgen, wiedergegeben werden. Wir sehen in Fig. 93 (Taf. 30) drei Bechergläser, die alle dieselbe Mischung von Baumwollsamenöl und der zur Herstellung einer neutralen Seife nötigen Natronlauge enthalten. In die beiden ersten Gläser wurde auf einmal die erforderliche Laugenmenge eingegossen, wobei das erste ruhig stehen gelassen wurde, der Inhalt des zweiten aber so lange gerührt wurde, bis die Mischung steif zu werden begann. In das dritte Becherglas wurde (wie es bei der praktischen Seifenerzeugung üblich ist)

die Natronlauge in drei Partien eingegossen, wobei nach jedem Zusatz gründlich gerührt wurde. Die Bilder geben das Aussehen der Mischungen am folgenden Tage wieder. Im ersten Glase, dessen Inhalt ungerührt blieb, hat sich zwischen dem Oel und der wässerigen Laugenlösung nur eine dünne (sehr trockene) Seifenschicht gebildet und die Verseifung scheint zum Stillstand gekommen zu sein; im zweiten Glase hat sich eine schöne klare Seife gebildet; im dritten Glas, in welchem der Zusatz partienweise erfolgte, finden wir gleichfalls eine gute Seife; aber nicht von so tadellosem Aussehen wie im zweiten Gefäß. Wir werden auf diesen Befund noch zu sprechen kommen, aber jedenfalls ist sicher, daß aus einem Fett mit niedrigem Schmelzpunkt in der Kälte nur dann eine befriedigende Seife erhalten wird, wenn die notwendige Laugenmenge auf einmal und rasch zugesetzt und so lange gerührt wird, bis das Gemisch steif zu werden beginnt, worauf man das Ganze sich selbst überläßt.

Wird hydriertes Baumwollöl verwendet, also ein Baumwollöl, in welchem die Oelsäure in Stearinsäure verwandelt ist (bzw. die anderen etwa vorhandenen ungesättigten Säuren in gesättigte), so ist es, wie Fig. 94 zeigt, nicht mehr möglich, auf kaltem Wege Seife zu erzeugen. Das erste Becherglas von links in Fig. 94 ist mit dem mittleren in Fig. 93 zu vergleichen. Während also in der Kälte keine Seife entsteht, erfolgt die Verseifung des hydrierten Fettes sofort, wenn das Reaktionsgemisch einige Zeit hindurch erwärmt wird (zweites Becherglas in Fig. 94). Dasselbe beweisen auch die drei letzten Bechergläser rechts in Fig. 94 (Taf. 31), bei welchen in vollkommener Anlehnung an das technische Vorgehen zur Verseifung des hydrierten Oeles Natronlauge von niedrigerer Konzentration verwendet wurde, das Reaktionsgemisch also dementsprechend mehr Wasser enthält. Das dritte Becherglas zeigt wieder, daß Verseifung in der Kälte unmöglich ist. Eine partielle Verseifung wird durch Erwärmen des Gemisches bis über den Schmelzpunkt des Fettes und Umrühren erzielt (viertes Becherglas). Eine vollständige Verseifung wird aber nur dann erreicht, wenn das Gemisch längere Zeit bei höherer Temperatur gehalten wird, wie dies das Ergebnis im letzten Becherglase lehrt.

Nachdem wir also gesehen haben, daß die Art des Fettes oder Oeles in chemischer Hinsicht entscheidend ist, ob das Verfahren in der Kälte oder in der Wärme bessere Resultate ergibt, ist es nun notwendig, den ganzen Prozeß nochmals im Hinblick auf die mit dem bloßen Mischen eines Fettes oder Oeles mit Alkali zusammenhängenden Aenderungen zu überblicken. In dieser Hinsicht bestehen viele empi-

rische Vorschriften[1]). Bei gewissen „Oelen" wird stärkere Alkalilösung verwendet als bei festeren Fetten; im ersteren Fall wird das Alkali rascher oder auf einmal zugesetzt, im letzteren allmählich und in kleinen Portionen. Die Seifensieder haben aus der praktischen Erfahrung gelernt, wie mit irgend einem speziellen Fett zu verfahren ist und wie das Mischen zu erfolgen habe. Was bedeuten nun diese Dinge?

Die älteren Seifenchemiker erkannten wohl, daß beim „Kaltverfahren" die Emulgierung des Fettes von großer Bedeutung ist; was aber beim Heißverfahren geschieht, war weniger klar.

5. Das Mischen des Fettes mit Alkali. Anfängliche Emulgierung.

J. Leimdörfer[2]) hat sehr richtig gesagt, daß die Kolloidchemie der Seife mit den Anfängen ihrer Industrie beginnt und weist zur Bekräftigung seiner Behauptung auf die Bedeutung der Emulgierung im Kaltprozeß hin. Leimdörfer führt aus, daß bei Mischung irgendeines Fettes mit Aetzalkalilösung beide ineinander emulgiert werden und daß dann in der resultierenden Gallerte der Verseifungsprozeß zu Ende verläuft. Nach Leimdörfer „adsorbiert" die gebildete Seife das Alkali und das Fett und die weitere Reaktion zwischen beiden Stoffen verläuft im Gel. Wir werden noch Gelegenheit haben, über diese „Adsorptionsphase" etwas zu sagen. Vorderhand wollen wir den Vorgang der anfänglichen Emulgierung etwas näher betrachten.

Viele Autoren meinen, daß die Möglichkeit oder Unmöglichkeit der Seifenbildung im „Kaltprozeß" von dem Stattfinden oder Unterbleiben dieser anfänglichen Emulgierung abhängt. Diese Schlußfolgerung wurde auf Grund der Tatsache gemacht, daß Fette, die in der Kälte nicht leicht emulgieren, auch nicht leicht verseifbar sind. Obwohl nun eine gute Emulgierung die Verseifung beschleunigt, so liegt doch die wirkliche Schwierigkeit in der Natur der in den meisten festen Fetten anwesenden Fettsäuren. Die höheren (festen) Fettsäureglyzeride werden schwerer gespalten und die entstehenden Fettsäuren verbinden sich langsamer bei niedriger Temperatur mit Alkali als dies bei den flüssigen Oelen mit ihren niedrigen und nahezu flüssigen Fettsäuren der Fall ist.

Bei der Bildung einer Emulsion, sei es nun, daß die Seife in der Kälte oder Wärme aus Neutralfett oder freien Fettsäuren bereitet

---

[1]) Vgl. z. B. Alexander Walt, The Art of Soap Making, 9. Aufl. (London 1918).

[2]) J. Leimdörfer, Technologie der Seife (Dresden 1916), 5.

wird, ist stets zu unterscheiden zwischen der bloßen Herstellung der Emulsion und ihrer darauffolgenden Stabilisierung. Der erste Vorgang wird durch die mit der bloßen Mischung der im Seifenkessel befindlichen Bestandteile verbundenen mechanischen Bewegung unterstützt. Gewöhnlich enthält der Kessel, wenn er zur Herstellung neuer Seife gefüllt wird, noch Seifenreste von der vorherigen Verseifung. Aber auch dann, wenn Aetzalkali auf einmal in ein heißes oder kaltes Fett einläuft, beginnt die Seifenbildung sehr rasch, denn selten werden die Rohmaterialien frei von einem gewissen Betrage an freien Fettsäuren sein. Wie früher schon hervorgehoben, ist eine Emulgierung von Fett in reinem Wasser nicht möglich. Bei der Seifenerzeugung wird daher das Fett nicht in Wasser emulgiert, sondern, wie in all diesen Fällen notwendig ist, in einem flüssigen, hydratisierten Kolloid. Daher also die leichtere Emulgierbarkeit von Fetten, die bei der angewendeten Temperatur flüssig sind und freie Fettsäuren enthalten, daher die außerordentliche Einfachheit des ganzen Vorganges, wenn die Seife direkt aus freien Fettsäuren erzeugt wird (Twitchell-Verfahren). Der erste Anteil des im Seifenkessel vorhandenen oder erzeugten hydratisierten Kolloids ermöglicht eine rasche und dauernde Emulgierung der zugesetzten Fette oder Fettsäuren.

Die Leichtigkeit, mit der eine solche Emulsion erhalten wird, liegt ihrerseits wieder in den physikalischen Eigenschaften des Fettes selbst. Es ist ja bekannt, daß die Emulgierung von niedrigschmelzenden Fetten, wie flüssigen Oelen, leichter zu erzielen ist als von hochschmelzenden Fetten, Talg, Stearin oder Japanwachs. Emulsionen sind Zerteilungen einer Flüssigkeit in einer Flüssigkeit. Um die festen Fette in diesen Zustand zu versetzen, ist es nötig, sie zu erwärmen. Darum werden die hochschmelzenden Fette, welche bei niederen Temperaturen keine guten Emulsionen liefern und schlecht verseifbar sind, am besten bei höheren Temperaturen verseift.

Aber auch die Art der als hydratisiertes Kolloid wirkenden Seife ist neben der optimalen Konzentration derselben für die Emulgierung bedeutungsvoll. Beim Kaltverfahren sind die Seifen der niederen Fettsäuren der Essigsäurereihe und die Oleate, Linolate usw. die besten Emulgentien, denn sie geben bei niederen Temperaturen hydratisierte Kolloide. Wenn jedoch die Seife bei höheren Temperaturen hergestellt wird, so werden die Seifen der höheren Fettsäuren offenbar besser wirken, denn bei diesen Temperaturen gehen die Seifen der niederen Säuren in „echte Lösungen" über und verlieren ihren hydro-

philen Charakter. Die Seifen der höheren Fettsäuren hingegen sind in der Kälte fest und nützen daher wenig für die Emulgierung im Kaltverfahren, sie werden aber in der Hitze zu flüssigen hydratisierten Kolloiden und stabilisieren dann jede gebildete Emulsion.

Es ist von Interesse, die mit dem Emulgierungsvorgang einhergehenden mikroskopischen Veränderungen zu untersuchen. Fig. 95 (Taf. 30) zeigt die aufeinanderfolgenden Veränderungen, die bei der Verseifung von Baumwollsamenöl mit Aetznatron zu beobachten sind. Beim Verrühren der beiden Flüssigkeiten erfolgt, weil das Baumwollsamenöl gewöhnlich etwas freie Fettsäuren enthält, rasche Bildung einer Seife, in der das unverbrauchte Oel dispergiert wird (Mikrophotographie A in Fig. 95). Wird ein Tropfen dieser Mischung einige Zeit im Mikroskop beobachtet, so beobachtet man eine Verkleinerung der Oeltröpfchen, die sich dabei mit einem immer dicker werdenden Hof umgeben (Fig. B). Der Hof wächst immer mehr, bis schließlich die gesamte Alkalifettmischung in eine feste Gallerte übergeführt ist, deren Aussehen aus Abbildung C ersichtlich ist. Im Lauf von vielen Stunden oder einigen Tagen kommt die Mischung ins chemische Gleichgewicht und zeigt dann ein mehr oder weniger einförmiges Aussehen (Fig. D). Dieses Schlußbild stellt eine gemischte Seife vor, in welcher die Seifen der höheren Fettsäuren die Tendenz zeigen, innerhalb der Seifen von niedrigem Schmelzpunkt auszukristallisieren.

6. Die Konzentration und die Art und Weise, in welcher das Alkali zwecks Verseifung zugesetzt werden soll.

Wir müssen nun noch ein drittes Mal einen Blick auf den Verlauf der Seifenerzeugung machen, um die beim Zusatz und Wahl der Konzentration des Alkalis bei verschiedenen Fetten geübte Praxis näher zu analysieren. Im allgemeinen wird die notwendige Menge von Alkali auf einmal und in hoher Konzentration nur zu flüssigen Fetten wie Baumwollsamenöl, Rizinusöl, Leinöl, Kokosnuß- und Palmöl zugesetzt. Bei der Verseifung von Talg, Stearin oder Japanwachs muß das Alkali in geringerer Konzentration und partienweise zugesetzt werden. Einige spezielle Angaben seien hier angeführt. Leinöl soll auf einmal mit der gesamten erforderlichen Menge Aetznatron in einer Konzentration von 24—28° Bé (17—21,4 Proz.) versetzt werden, Kokosnußöl in gleicher Weise mit einer Laugenlösung von 16—20° Bé (10,9 bis 14,3 Proz.). Hingegen soll Talg zunächst mit einem ersten Anteil von 11° Bé (7,3 Proz.), dann mit einem zweiten von 12—15° Bé

(8,0—10 Proz.) behandelt werden; selbst der letzte Zusatz soll die Konzentration von 20° Bé (14,3 Proz.) nicht überschreiten. Wie sollen nun diese empirisch wohlbekannten Tatsachen erklärt werden? Mit der rascheren Verseifung der niedrigschmelzenden Fettsäuren der Oele oder der stärkeren Hydrolyse der Seifen der höheren Fettsäuren allein hängt dies nicht zusammen. Wäre dies der Fall, dann müßten bei den höherschmelzenden Fetten die höheren Alkalikonzentrationen wirksamer sein, und gerade das Gegenteil ist der Fall. Die größere Empfindlichkeit der Seifen der höheren Fettsäuren gegen aussalzende Agentien (in diesem Falle Natriumhydroxyd) ist es, welche diese empirischen Befunde erklärt. Die Seifen aus Rizinusöl, Leinöl und Kokosöl können fast bei keiner NaOH-Konzentration ausgesalzen werden, während dies bei Na-Palmitat, Stearat, Arachidat usw., die in den aus Talg, Japanwachs usw. erzeugten Seifen enthalten sind, schon bei recht niedrigen Alkalikonzentrationen geschieht[1]). Die Verwendung größerer Volumina von Laugenlösung in geringerer Konzentration bei Herstellung der Talgseifen hat also den Zweck, der gebildeten Seife mehr Lösungsmittel zur Verfügung zu stellen, wobei die Alkalikonzentration darin nicht so hoch sein soll, um die Seife auszusalzen. Das im ersten Anteil zugesetzte Alkali wird, indem es sich mit dem Fett zur Seife verbindet, dem System entzogen; daher darf die zweite Teilpartie konzentrierter sein, da sie, sobald sie in den Kessel gelangt, vom Wasser des ersten Anteils rasch verdünnt wird. Ist nun das Alkali des zweiten Teilzusatzes verbraucht, so erleidet nach Zusatz des dritten Teiles dieser eine Verdünnung durch das von den zwei ersten Zusätzen herrührenden Wasser, so daß wieder keine Aussalzung der Seife möglich ist, denn die Aussalzung wird nicht von der absoluten Menge des Alkalis (oder Salzes), sondern von seiner Konzentration im gesamten Seife/Wasser-System bestimmt.

Ist die qualitative Zusammensetzung eines Fettes gegeben, so ist damit die obere Grenze der zur Verseifung zu verwendenden Laugenkonzentration durch jene Konzentration bestimmt, bei welcher die Seife der höchsten in dem Fett enthaltenen Fettsäure (bei der im Seifenkessel herrschenden Temperatur) ausgesalzen wird.

---

[1]) I. Teil, S. 83—86.

Fig. 93

A

B

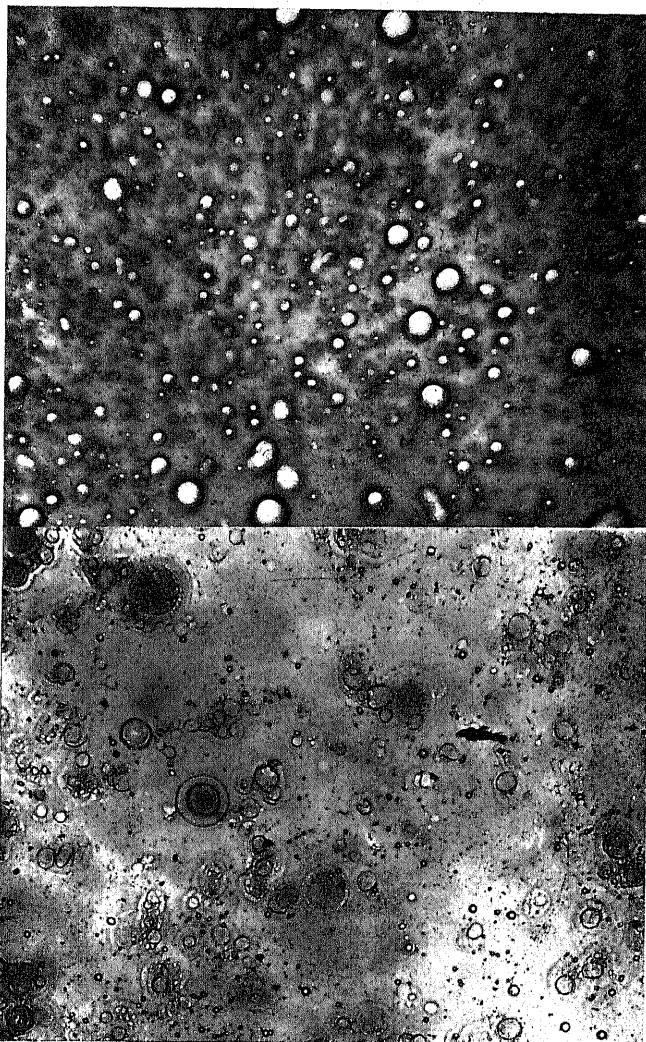
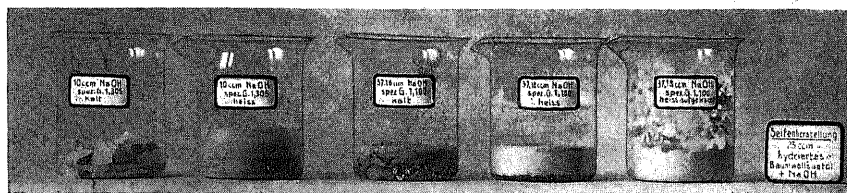
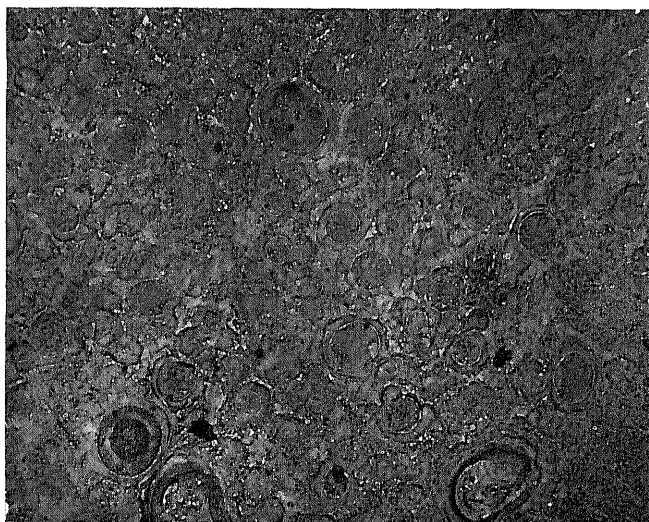



Fig. 95

Fig. 94

C

D

Fig. 95

7. Die Veränderungen in Seifensystemen durch Abkühlung.

Die erste Veränderung bei Herabminderung der Temperatur eines kochenden Seife/Wassersystems (gleichgültig ob es Glyzerin enthält oder nicht) zeigt sich in der Neigung zur Umkehrung der Seife-in-Wasser-Lösung in eine solche vom Typus Wasser-in-Seife. Die widersprechenden Angaben und Ansichten verschiedener Autoren über die Natur der beobachteten Veränderungen können in Einklang gebracht werden, wenn man sich diesen Systemwechsel vor Augen hält.

In den Zeiten Chevreul's sah man die Seifen als fettsaure Salze mit einer bestimmten Menge Kristallwasser an, die mit Wasser „Lösungen" gleich allen anderen Salzen gaben. Viele physikalische Chemiker hielten an dieser Ansicht noch bis ans Ende des 19. Jahrhunderts fest, denn verdünnte Lösungen reiner oder gemischter Seifen zeigten einen osmotischen Druck, eine elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunktsdepression bzw. Siedepunktserhöhung wie normale Elektrolyte. [J. W. Mc Bain, M. Taylor, C. C. V. Cornish und R. C. Bowden[1]), Mc Bain und Taylor[2]).] Durch die Untersuchungen von F. Krafft und H. Wiglow[3]), A. Smits[4]), F. Goldschmidt und L. Weißmann[5]) erfuhren diese Ansichten aber Veränderungen. Krafft und Wiglow beobachteten, daß Seifen der höheren Fettsäuren den Gefrierpunkt gewöhnlich nicht in dem berechneten Ausmaße herabsetzen; Goldschmidt fand, daß bei niederen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit nicht so groß war als theoretisch zu erwarten wäre. Bei genügend hohen Temperaturen zeigten sie das Verhalten normaler Elektrolyte. Offenbar hatten die älteren Untersucher und jene Forscher, die bei hohen Temperaturen arbeiteten, es hauptsächlich mit echten Lösungen der Seifen in Wasser zu tun; die letztgenannten aber, die bei niedrigen Temperaturen und mit hohen Fettsäureseifen arbeiten, hatten gemischte Systeme vor sich. Erstere arbeiteten im Bereich A der Fig. 48[6]), letztere wohl etwas darunter, aber noch in

---

[1]) J. W. Mc Bain, M. Taylor, C. C. V. Cornish und R. C. Bowden, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 321 (1910); Journ. Chem. Soc. **101**, 2041 (1913).

[2]) Mc Bain und Taylor, Zeitschr. f. physik. Chem. **76**, 179 (1911). Seitdem haben diese Autoren jedoch ihre Ansichten modifiziert, vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 426 (1920).

[3]) F. Krafft und H. Wiglow, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **28**, 2573 (1895).

[4]) A. Smits, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 608 (1903).

[5]) F. Goldschmidt und L. Weißmann, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 380 (1912).

[6]) I. Teil, S. 39.

solchen Regionen, in welchen Lösungen von Seife-in-Wasser mit solchen von Wasser-in-Seife gemengt waren. Die an „echte Lösungen" erinnernden Eigentümlichkeiten ihrer Gemische waren von der Anwesenheit des erstgenannten Typus abhängig; die davon abweichenden Eigenheiten, d. h. die „kolloiden" Eigenschaften des Systems sind der Anwesenheit des zweiten Typus zuzuschreiben.

8. Die Aussalzung gemischter Seifen.

Das Aussalzen gemischter Seifen ist der Gegenstand spezieller Untersuchungen seitens Merklen's[1]) und Leimdörfers[2]) gewesen. Beide geben ausgezeichnete Analysen vom Gehalt der beiden Hauptphasen, die nach vollkommener oder teilweiser Aussalzung erhalten werden (nämlich der „Unterlauge" und des „Seifenkuchens") an Seife, Wasser und gelösten Substanzen (Alkali, Salzen).

Unsere früher über das Aussalzen verschiedener Seifen mitgeteilten Beobachtungen werden es uns, wie wir glauben, ermöglichen, in einfacherer Weise als bisher die im Seifenkessel beim Aussalzen und Erkalten zu beobachtenden Veränderungen zu erklären. Beim Aussalzen wird gewöhnlich festes Natriumchlorid in den Kessel geworfen. Obwohl man gewöhnlich der Meinung ist, daß bei einer bestimmten Salzkonzentration die gesamten anwesenden Seifen des Seifengemisches sich ausscheiden, haben die oben erwähnten Untersuchungen gelehrt, daß dies keineswegs der Fall ist. Die Seifen der höheren Fettsäuren der Essigsäurereihe werden schon bei einer niedrigeren Salzkonzentration ausgesalzen als die niederen Seifen. Während beispielsweise Natriumstearat in der Kälte durch eine Na Cl-Lösung von 5⁰ Bé ausgesalzen wird, erfordert das Na-Laurat eine solche von 17⁰ Bé [C. Stiepel[3])]. Dies zeigt auch die Tatsache, daß nach anscheinend vollständiger Abscheidung der gemischten Seifen in Form eines Kuchens aus der Unterlauge die letztere noch immer etwas Seife enthält. Diese besteht aber im wesentlichen aus Seifen der niederen Fettsäuren, der Kuchen hingegen ist relativ arm an solchen.

---

[1]) F. Merklen, Die Kernseifen. Deutsch von F. Goldschmidt (Halle a. S. 1907).

[2]) J. Leimdörfer, Technologie der Seife (Dresden 1911).

[3]) C. Stiepel, Fette, Oele und Wachse (Leipzig 1911), 112. Vgl. auch I. Teil, S. 83.

Während der Aussalzung kommt es häufig vor, daß die Seifenmischung leimartig und zähe wird und die Neigung hat überzulaufen; diesem Umstand begegnet der praktische Seifensieder durch raschen weiteren Salzzusatz. Die Erklärung dafür geben unsere Versuche über das Aussalzen der Seifen. Ehe die vollständige Aussalzung erfolgt, hat die vorhin flüssige Seifenlösung die Tendenz zu gelatinieren, da sich das Salzwasser in ihr emulgiert. Durch weiteren Salzzusatz jedoch wird die Menge dieser Salzwasserphase vergrößert, es erfolgt nun eine Umkehrung des Emulsionstypus, die hydratisierte Seife wird im Salzwasser, das nun zur äußeren Phase wird, dispergiert; die Viskosität des Gemisches sinkt daher.

Gewöhnlich pflegt man in der Praxis beim Aussalzen das Salz in fester Form zuzusetzen. Das ist natürlich vom Standpunkt des Salzverbrauches ökonomisch, denn nicht die Salzmenge, sondern die Salzkonzentration im Gesamtvolum ist für die Aussalzung der Seifen maßgebend. Die Auflösung der Salzkristalle im Gemisch des Seifenkessels erfordert jedoch Zeit und selbst der Zusatz größerer Salzmengen erhöht nicht sofort die Salzkonzentration. Der Zusatz einer konzentrierten Salzlösung würde sich in solchen Fällen, wo es sich darum handelt, den Kesselinhalt rasch über seinen Gelatinierungspunkt hinüber zu bringen, besser empfehlen.

Es ist noch der Unterschied beim Aussalzen in der Wärme und in der Kälte zu erklären. Da die Seifen bei höherer Temperatur besser löslich sind als bei niederer, ist auch im ersteren Fall zur Aussalzung eine höhere Salzkonzentration erforderlich als im letzteren. Dabei ist noch zu bedenken, daß der Uebergang des Systems Seife-in-Wasser in jenes Wasser-in-Seife ein langsamer ist. Dies erklärt die langsame Gelatinierung der „Unterlauge", die erst nach stundenlangem Stehen des ganzen Seifen-Wasser-Salz-Gemisches erfolgt. Die Seifen der niederen Fettsäuren sind bei hohen Temperaturen auch dann noch wasserlöslich, wenn durch das zugesetzte Salz die meisten anderen Seifen ausgesalzen werden; sie werden daher nur langsam aus der Lösung ausgeschieden, hydratisieren und wenn sie in genügender Menge vorhanden sind, gelatiniert die „Unterlauge" [1])

[1]) Dies ist jenes System, das bei der Erzeugung „geschliffener" Seife (Kernseife auf Leimniederschlag) erhalten wird und das namentlich von Merklen untersucht wurde. Er sieht in der gelatinösen „Unterlauge" eine Lösung von Seife in einer salzhaltigen alkalischen Lauge; im Seifenkuchen desgleichen und hält beide für Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind. [F. Merklen, Die Kernseifen (Halle a. S. 1907), 13]. Aus dem obigen ist klar, daß der

9. Die Ausarbeitung der Seife.

Die Seife muß nun für Handelszwecke im Seifenkessel selbst ausgearbeitet werden. Gewöhnlich wird die durch vollständiges Aussalzen der Seife erhaltene Seifenmasse wieder erhitzt, in mehr oder weniger Wasser gelöst und ein zweites Mal durch Behandlung mit Natriumchlorid von verschiedener Konzentration mehr oder weniger vollständig ausgesalzen.

Je nach der Art der Fettsäuren und ihrer Mengenverhältnisse in einer gegebenen Mischung (Faktoren, die meist vernachlässigt werden) auf der einen Seite, und je nach der Menge von zugesetztem Kochsalz auf der anderen, können wir erhalten: 1. eine Kernseife, 2. eine abgesetzte oder geschliffene Seife, 3. eine halbabgesetzte oder 4. eine weiche Seife.

Kernseife erhält man, wenn genügend Kochsalz zugesetzt wurde um die Seife völlig auszusalzen. Es erfolgt unter diesen Umständen eine Trennung in zwei wohlunterschiedene Phasen; die obere besteht aus wasser- und kochsalzarmer reiner Seife, die untere nur aus ziemlich konzentrierter, praktisch seifenfreier Kochsalzlösung.

1. Zur Herstellung einer abgesetzten oder geschliffenen Seife wird eine geringere NaCl-Konzentration verwendet. Auch hier erfolgt eine Trennung in zwei Phasen. Die obere ist im wesentlichen eine Kernseife, aber weniger trocken. Wegen des größeren Wassergehaltes ist die Seife glatter und von gleichförmigerer Struktur. Ihr Gehalt an Kochsalz ist größer. Die untere Phase ist wieder in der Hauptsache eine „Salzlösung"; wegen der weniger ausgiebigen Aussalzung (namentlich der gegen die Salzwirkung weniger empfindlichen Seifen) enthält sie immerhin soviel „gelöste" Seife, daß sie beim Abkühlen erstarrt. Das System als Ganzes ist das, was die deutschen Seifensieder als „Kernseife auf Leimniederschlag" bezeichnen und welches von François Merklen[1]) in Hinblick auf die Phasenregel eingehend untersucht wurde. Wir meinen, daß die wahre Natur der beiden Phasen von dem Autor nicht richtig erkannt wurde und es ist dies auch nicht überraschend, da er durch-

---

Seifenkuchen eine hochkonzentrierte Seife (von höheren Fettsäuren) darstellt, in der etwas Salzwasser emulgiert ist, und daß die „Laugenphase" (falls sie gelatinös ist) eine wenig konzentrierte Seife (von niederen Fettsäuren) vorstellt, die einen großen Prozentsatz Salzwasser emulgiert enthält. Siehe den folgenden Abschnitt!

[1]) F. Merklen, Etudes sur la constitution des savons du commerce (Marseilles 1906).

wegs mit gemischten Seifen arbeitete. Wir glauben vielmehr, daß die zu beobachtenden Aenderungen und die Natur der beiden schließlich erhaltenen Phasen im folgenden besteht. Die zu der ursprünglichen Seife zugesetzte Kochsalzmenge ist nur so groß, daß sie eine ungleich starke und nur teilweise Ausfällung der verschiedenen Seifen bewirkt. Die gegen die Salzeinwirkung empfindlichsten Seifen werden sich zuerst ausscheiden und locker zur Bildung der oberen Phase zusammentreten (welche reichlich Seifen der höheren Glieder der Essigsäurereihe, die Oleate, Linolate usw. enthält und relativ wasserarm ist) und dabei eine gewisse Menge Salzwasser einschließen. Daher der größere Salzgehalt der abgesetzten Seifen gegenüber den Kernseifen. Einige Seifen, namentlich jene der niederen Säuren der Essigsäurereihe bleiben in der unteren, der Salzwasserphase gelöst, fallen mit der Zeit aber doch in hydratisiertem Zustand aus der Lösung aus, wodurch sich das spätere Erstarren der unteren der beiden Phasen erklärt. Nach dem Erstarren ist die untere Schicht wohl qualitativ der oberen ähnlich, quantitativ aber in der Zusammensetzung verschieden. Die untere Phase ist wohl auch eine Emulsion von Salzwasser in hydratisierter Seife, aber ärmer an Seife und reicher an Wasser und Kochsalz als die obere Schicht.

Um eine halb-abgesetzte Seife zu erhalten, fügt man bei der Ausarbeitung der ursprünglichen Kernseife noch weniger Kochsalz hinzu; gewöhnlich wird zu dem heißen Inhalt des Kessels soviel Salz zugesetzt, daß noch keinerlei aussalzende Wirkung bemerkbar wird. Beim Abkühlen erfolgt einfaches Erstarren des Gesamtinhaltes. Eine Trennung in zwei deutlich geschiedene Phasen erfolgt nicht; der ganze Inhalt geht in eine Emulsion von Salzwasser in einer relativ hochhydratisierten Seife über.

Wird der Versuch gemacht, das Wasserbindungsvermögen des Gemisches noch weiter zu erhöhen, so erhält man ein Seifengemisch, das nun nicht mehr ausgesprochen fest ist, wir haben eine weiche Seife vor uns.

Wir haben hier die mittels Natriumchlorid ausgeführte Ausarbeitung der Seifen besprochen. In der Praxis werden aber auch andere ähnlich wie NaCl wirkende Substanzen für ähnliche Zwecke herangezogen. Anstatt mit Kochsalz werden die Seifen häufig mit für ihre Waschwirkung nützlicheren Stoffen wie Natriumkarbonat, Borax oder Wasserglas[1]) „gefüllt". Die so erhaltenen Endprodukte stellen

[1]) Vgl. den folgenden Abschnitt über Füllmittel für Seifen.

dann Emulsionen oder „Lösungen“ dieser Substanzen in hydratisierter Seife vor.

2. Die ungleiche Verteilung dieser gelösten Substanzen wie $NaCl$, Alkali, Na_2CO_3 usw. in den beiden Phasen des Seifenkessels (der seifenreichen oberen und seifenarmen unteren Schicht) wurde häufig als „Adsorptionserscheinung“ erklärt. Wenngleich die Natur der Adsorption noch strittig ist, so wird doch allgemein angenommen, daß die Verbindung zwischen Adsorbens und adsorbiertem Material physikalischer Natur ist und dem Adsorptionsgesetze folgt, welches in Kürze besagt, daß das Adsorbens aus einer verdünnten Lösung relativ mehr der gelösten Substanz entnimmt als aus einer konzentrierten. Abgesehen davon, daß keiner der Autoren, welche die Adsorption zur Aufklärung verschiedener Probleme der Seifenfabrikation herangezogen haben, irgendwelche zahlenmäßige Belege zur Stütze seiner Behauptungen erbracht hat, so ist klar, daß alles das, was sie als Beweis für eine „Adsorption“ zwischen den verschiedenen gelösten Substanzen und den Seifen ansehen (Alkali, Fett und Seife in der ursprünglichen Mischung; Wasser, Salz und Seife beim Aussalzen, Na_2CO_3, Wasserglas und Seife beim „Füllen“ usw.) leichter verständlich ist, wenn wir darin einfach den Ausdruck der Emulgierung einer Art von Flüssigkeit (Fett oder Salzlösung) in einer zweiten Flüssigkeit (die verschiedenen Seifen mit ihrem wechselnden Hydratationsvermögen) erblicken.

3. Vielen Handelsseifen (besonders Toiletteseifen) wird häufig Glyzerin oder ein anderer Alkohol zugesetzt. Unter diesen Bedingungen wird das Endprodukt durchsichtiger. Die Gründe dafür liegen in der Natur der kolloiden Systeme Seife/Alkohol. Diese Systeme sind durchwegs klarer als die Systeme Seife/Wasser. Gewisse alkoholische Seifensysteme, wie Natriumpalmitat mit Benzylalkohol, liefern Seifen von glasartigem Aussehen.

10. Einige physikalische Konstanten der Handelsseifen.

1. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften irgend einer Seife hängen, wenn wir von der Beimischung nicht verseifbaren Materials, von Alkali und Füllmitteln, sowie Aenderungen des Lösungsmittels (Anwesenheit oder Fehlen von Glyzerin und anderen Alkoholen) absehen, zunächst von der Art und dem Mengenverhältnis der im ursprünglichen zur Verseifung verwendeten Fett enthaltenen Fettsäuren ab.

Die gewöhnliche Stückseife ist im wesentlichen eine feste „Lösung" von Wasser in einem Gemenge von Natronseifen. Abgesehen von gewissen speziellen Zwecken dienenden Seifen sind in diesen Seifen eine große Reihe verschiedener Fettsäuren enthalten und deshalb können sie unter den mannigfaltigsten Umständen verwertet werden. Gewöhnlich wird bei der Herstellung solcher Seifen irgend ein flüssiges Oel oder Fett (wie Kokosnusöl) mit einem festeren Fett (wie Stearin, Talg oder Japanwachs) versetzt, so daß in der sich ergebenden Seife eine Reihe von acht bis fünfzehn verschiedenen Seifen, von sehr wechselnder Wasserlöslichkeit, Aussalzbarkeit enthalten sind und deren Fettsäuren verschiedenen Schmelzpunkte besitzen.

Durch vollständiges Aussalzen erhält man eine relativ trockene Kernseife; 100 Teile Fett liefern ungefähr nur 150 Teile ausgearbeitete Seife. Wurde diese sorgfältig behandelt und ist sie neutral, so bildet sie das Ausgangsmaterial für die meisten gewöhnlichen Toiletteseifen. Die Vorteile eines derartigen Materials für den alltäglichen Gebrauch sind klar. Die Seife ist frei von Kochsalz und jedem Alkaliüberschuß und eine Reihe der anwesenden Seifen liefert mit Wasser bei jeder der gewöhnlich angewandten Temperaturen flüssige, hydratisierte Kolloide. Da überdies beim Aussalzungsprozeß die höheren Seifen der Essigsäurereihe zuerst und später die niederen Seifen und Oleate abgeschieden werden, so ist die Anordnung der verschiedenen Seifen innerhalb des festen Stückes eine solche, daß die „leichtlöslichen" Seifen zuerst hydratisiert und gelöst werden und so den Abbau des Stückes und die weitere Bildung hydratisierter flüssiger Kolloide fördern.

Einige Worte mögen der Zusammensetzung und Natur der sog. Heiß- und Kaltwasserseifen, sowie der Schiffsseifen gewidmet sein. Kaltwasserseife ist eine solche Seife, die in kaltem Wasser die zum Waschen nötigen hydratisierten (flüssigen) Kolloide bildet. Dies tun aber nur Seifen, die reich an niederen Seifen der Essigsäurereihe sind, weswegen man zur Herstellung solcher Seifen nur Kokosnußöl verwendet und die Verwendung von Fetten, die reichlich Palmitin-, Stearin- und Arachidinsäure enthalten, vermeidet. Auch Fette, die hauptsächlich nur Oel-, Linol- und ähnliche Säuren enthalten, eignen sich für derartige Seifen. Die Heißwasserseifen müssen hingegen höhere Fettsäuren enthalten, da die niederen Seifen sich bei höheren Temperaturen lösen und zu rasch aus dem Zustand eines hydrophilen, flüssigen Kolloids in den einer echten Lösung über-

gehen. Die Schiffsseifen wiederum behalten ihre hydrophilkolloiden Eigenschaften (und damit ihre Waschwirkung) auch in relativ hochkonzentrierten Salzlösungen, wie Seewasser, bei. Die gewöhnlichen, an Stearaten und Palmitaten reichen Seifen sind unter solchen Bedingungen nutzlos, hingegen sind die bloß aus Kokosnußöl und ähnlichen Fetten erzeugten Seifen sehr gut verwendbar, da die ganze Reihe der in ihnen vorkommenden Seifen durch die NaCl-Konzentration des Seewassers kaum beeinflußt wird.

Die abgesetzten (geschliffenen) Seifen sind wegen ihres höheren Wassergehaltes glatter und weniger trocken als die Kernseifen. Bei den letzteren haben die höheren, festeren und mehr kristallinen Fettsäuren die Neigung, innerhalb der weicheren auszufallen, weswegen das Seifengemisch inhomogen wird. Wenn infolge unvollständiger Aussalzung die höheren Seifen eine größere Wassermenge gebunden halten können, erscheint das ganze System klarer. Wegen des höheren Wassergehaltes können aus 100 Teilen Fett 175—200 Teile abgesetzter Seife erhalten werden.

Die halbabgesetzten und weichen Seifen werden gewöhnlich direkt aus dem Kesselinhalt erzeugt; ihr Wassergehalt ist noch größer als im vorhergehenden Fall. Aus 100 Teilen Fett können 250—600 Teile derartig ausgearbeiteter Seife erzeugt werden. Das Wasser dieser Seifen ist teilweise an die Seife selbst, teilweise, häufig sogar zum größeren Teil, an das Füllmittel gebunden. Als Füllmittel kann NaCl dienen, gewöhnlich aber wird Wasserglas, Alkali im Ueberschuß, Natriumkarbonat oder Borax oder eine Kombination derselben verwendet. Werden Natronseifen mit solchen Substanzen gefüllt, so ist das erhaltene Produkt ziemlich fest.

Die ausgesprochen weichen Seifen (Schmierseifen) sind gewöhnlich Kaliseifen aus Fetten mit niedrigschmelzenden Fettsäuren. Sie können und werden auch mit Kalisalzen gefüllt, so daß das Endprodukt das Gewicht des verwendeten Fettes um das Zehnfache übertreffen kann. Werden zur Füllung Natronsalze verwendet, so erfolgt eine teilweise Umwandlung in Natronseife, so daß das erhaltene Endprodukt weniger weich ist.

2. Im Zusammenhang mit den Unterschieden im Wasserbindungsvermögen verschiedener Seifen ist es von Interesse, auf einige Versuche von C. Stiepel[1]) über die hygroskopischen Eigenschaften der Natron- und Kaliseifen verschiedener Fettsäuren hinzuweisen. Stiepel

[1]) C. Stiepel, Fette, Oele und Wachse, S. 100 (Leipzig 1911).

fand, daß 100 Gewichtsteile trockener Seifen aus der Luft folgende Wassermengen (in Gewichtsteilen) aufnehmen:

Kaliumoleat . .	162	Natriumoleat .	12
Kaliumpalmitat .	55	Natriumpalmitat	8
Kaliumstearat . .	30	Natriumstearat .	7,5

Da wir das gegen die Kräfte der Verdampfung wirkende, wasseranziehende Vermögen verschiedener Seifen auch für biologisch wichtig halten (denn die fettsauren Metallverbindungen sind nach unserer Vorstellung den amino[fett]-sauren Metallverbindungen, welche das Protoplasma aufbauen, anolog[1]), so möchten wir hier einige Versuche über den Wasserverlust einiger Seifen beim Stehen an der Luft einschalten, aus welchen man die Beziehung zwischen chemischer Konstitution der Seife und der Geschwindigkeit, mit welcher irgendeine kolloidchemisch gebundene Wassermenge an die Luft abgegeben wird, ersehen kann.

10 Gramm halbmolarer „Lösungen" verschiedener Seifen der Essigsäurereihe wurden auf flachen Abdampfschalen von 10 cm Durchmesser durch 72 Stunden hindurch bei 18^0 der Verdunstung ausgesetzt. Die relativen Gewichtsverluste in Prozenten finden sich in der untenstehenden Tabelle LVI zusammengestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß der Wasserverlust um so kleiner wird, je höher wir in der Essigreihe hinaufgehen und daß er bei den Natronseifen größer als bei den Kaliseifen ist.

Tabelle LVI.

	Na	K
Propionat . . .	95,2	93,0
Butyrat	92,0	93,0
Valerat	93,0	93,0
Kapronat	91,0	90,0
Kaprylat	90,0	91,4
Kaprat	86,0	88,0
Laurat	87,0	87,0
Myristat	85,0	83,0
Palmitat	83,0	30,0
Margarat	85,0	15,4
Stearat	79,0	16,0

[1]) Vgl. III. Teil.

Bei gleichkonzentrierten „Lösungen“ von Natrium- und Kaliumoleat beträgt der Wasserverlust:

	Na	K
Oleat	86	81

11. Die Umwandlung einer Seife in eine andere.

Von der früher besprochenen Tatsache, daß ein Metall niemals völlig das Metall einer anderen Seife verdrängen kann, sondern daß das System sich auf einen Gleichgewichtszustand einstellt, hat die Seifenindustrie in verschiedener Weise praktischen Gebrauch gemacht, sei es um eine schlechter lösliche Seife aus einer besser löslichen oder umgekehrt zu erhalten.

Hier ist zunächst die Herstellung von Natronseifen aus Kaliseifen zu erwähnen. Wenngleich dieses Verfahren schon lange außer Gebrauch gekommen ist, so ist es doch ein interessantes Beispiel dafür, daß auf rein empirischen Wege gute Methoden auch dann zustande kommen, wenn die Gründe für die befolgten Vorschriften nur unvollkommen verstanden werden. Namentlich bei der Erzeugung von „Talgseifen“ galt es lange für sehr vorteilhaft, die Verseifung des Talges mit Aetzkali durchzuführen. Nach Umwandlung des Fettes in Kaliseife wurde diese durch Natriumchlorid in Natronseife übergeführt und ausgesalzen. Selbstverständlich wird bei diesem Verfahren nur ein Teil der Kaliseife durch NaCl in Natronseife übergeführt und diese Natron-Kaliseife durch den Kochsalzüberschuß im Verein mit dem bei dieser doppelten Umsetzung sich bildenden Kaliumchlorid ausgesalzen. Weil aber das Kaliumhydroxyd viel teurer ist als das Natriumhydroxyd, wurde dieses Verfahren bei uns verworfen; es fragt sich nur, ob damit nicht auch die Qualität der Seife in Mitleidenschaft gezogen wurde. Die Talgseifen (und in noch höherem Maße die aus hydrierten Oelen hergestellten) sind reich an höheren Fettsäuren (besonders Palmitin- und Stearinsäure); die Kaliseifen dieser Säuren sind nun viel besser löslich (und werden daher auch rascher gebildet) als die entsprechenden Natronseifen. Aber auch die durch Umsetzung erhaltenen Natronseifen haben gewisse Vorteile gegenüber den direkt erzeugten; die auf indirektem Wege hergestellten Natronseifen sind nicht nur weicher und glatter, sondern ihre Schaumbildung und Waschwirkung ist befriedigender als die der direkt erzeugten. Diese Vorteile hängen damit zusammen, daß die Umsetzung in Natronseife nicht vollständig ist, sondern immer eine gewisse Menge Kaliseife erhalten bleibt,

deren technischer Vorteil gegenüber den Natronseifen namentlich bei den höheren Fettsäuren hervortritt.

Bei der modernen Erzeugung der Rasierseifen wird von diesen Tatsachen Gebrauch gemacht; diese stellen sorgfältig neutralisierte Seifen dar, in welchen die Fettsäuren außer mit Natrium, zum Teil mit Kalium verbunden sind.

Nach verschiedenen Verfahren und Patentvorschriften werden die Fette und Oele mit Ammoniumhydroxyd verseift und die Ammoniumseife mit Kochsalz oder Soda zu Natronseife umgesetzt. Das ihnen zugrunde liegende Prinzip ist wieder dasselbe; die Vorteile der so erzeugten Seife bestehen darin, daß der Natronseife eine gewisse Menge von „besser löslicher“ Ammonseife beigemengt ist.

Das umgekehrte Vorgehen, nämlich die Erzeugung einer „besser löslichen“ Seife aus einer „weniger löslichen“, findet im Krebitz-Verfahren zur Glyzerin- und Seifenerzeugung statt; hier werden die Fette und Oele durch Kochen mit Aetzkalk in Kalkseifen verwandelt. Die körnige Kalkseife wird mit Natriumkarbonat in Natronseife übergeführt. Analog wie in dem früher beschriebenen Verfahren, wo die erhaltene Seife etwas Kalium enthält, besitzt die nach diesem Verfahren erhaltene Natronseife etwas von den Eigenschaften der ursprünglichen Kalkseife. Die auf diesem Wege gewonnenen Seifen sind etwas trockener, brüchiger und weißer als die aus denselben Fetten aber auf direktem Wege hergestellten Natronseifen.

II. Füllmittel für Seifen.

Der ausgedehnte Gebrauch verschiedener Füllmittel in der Seifenindustrie nötigt uns auch dieses Gebiet zu streifen. Es ist von verschiedenen Gesichtspunkten darüber gesprochen worden. Viele Erfinder und Fabrikanten sind ehrlich genug zuzugeben, daß der Hauptzweck der Füllmittel eine Konzession an die Nachfrage nach „billiger“ Seife ist. Andere rechtfertigen die Verwendung derselben, indem sie die bessere Waschwirkung hervorheben. So ist in Seifen, die zur Reinigung von Wolle benützt werden, tatsächlich ein gewisser Alkaliüberschuß notwendig; Natriumkarbonat macht, wenn, wie meist der Fall, unbehandeltes, kalzium- oder magnesiumhaltiges (hartes) Wasser verwendet wird, diese „weich“; das so häufig als Füllung verwendete Wasserglas hat kolloidchemische Eigenschaften, ähnlich wie die Seife selbst. Zucker macht die Seifen durchscheinend, Sand und Bimsstein

verleihen ihnen mitunter eine sehr wünschenswerte, mechanische Reinigungswirkung. Tatsache aber ist, daß die Füllmittel gewöhnlich Materialien vorstellen, die bedeutend billiger im Preise sind als die Seife selbst und daß mit ihnen meist nur die Tendenz verfolgt wird, das Gewicht und den Wassergehalt des Endproduktes möglichst zu erhöhen.

Unser Problem ist aber glücklicherweise nicht mit der moralischen Seite dieser Verwendung verknüpft, sondern besteht in der Frage, was dieses Gemisch von Seife und Füllmittel kolloidchemisch bedeutet.

Die meisten der gebräuchlichsten Füllmittel (abgesehen von den unbedeutenden Mengen Riech- uud Farbstoffen und gewissen „Schmutz"-Lösungsmitteln wie Petroleum) können in einer der drei nachstehenden Gruppen untergebracht werden.

Gruppe I. Natriumchlorid, Natriumkarbonat, Natriumborat u. Natriumsilikat.

Gruppe II. Zuckerlösungen.

Gruppe III. A. Kartoffelstärke, Tapiokamehl, Samenhülsen,
B. Ton, Baryt, Asbest, Kreide und Lösungen von Magnesiumsalzen (?).

Am leichtesten fällt die kolloidchemische Behandlung der dritten Gruppe. Mit Ausnahme des Magnesiumsulfates (welches richtiger zur ersten Gruppe zu rechnen wäre), sind alle Substanzen Erden oder Kohlehydrate, die in weitgehend kolloidem Zustand verwendet werden und ein beträchtliches Hydratationsvermögen aufweisen. Als solche sind sie bloß Stoffe, die mit Seife gemengt das Volumen desjenigen vergrößern, das dem Publikum als Seife verkauft wird. Natürlich soll damit nicht gemeint sein, daß unter gewissen Bedingungen die sandartigen Eigenschaften einiger dieser Füllmittel für verschiedene Waschzwecke nicht nützlich oder notwendig sein können. Da die Waschwirkungen der Seife in hohem Grade von ihren hydrophilen kolloiden Eigenschaften abhängen, so kommen diese Wirkungen in mehr oder minder großem Ausmaß allen hydratisierten Kolloiden, seien diese nun anorganischen (hydratisierte Tone) oder organischen Ursprungs (gequollene Stärkekörner). Wenn aber die Zusammensetzung, die Vorzüge und Nachteile eines solchen dem Publikum unter dem Titel Seife verkauften Materials nicht offen angegeben werden, so können die Motive, die der Verwendung solcher Füllmittel zugrunde liegen, nicht höher gestellt werden, als die bei irgend einer bloßen Verfälschung maßgebenden.

In Anbetracht des Marktpreises für Zucker ist seine Verwendung als Füllmittel wohl nicht durch den Wunsch bedingt, die Ausbeute zu

erhöhen und die Produktionskosten dabei zu vermindern. Die Seifen können durch Zusatz von Zucker (der nicht nur ein hohes spezifisches Gewicht besitzt, sondern auch einen gewissen Betrag von Wasser mit sich führt) wohl „schwerer" gemacht werden, der wahre Grund seiner Verwendung scheint aber in der größeren Durchsichtigkeit zu liegen, die er dem Produkt erteilt. Wieso dies bewirkt wird, ist noch nicht festgestellt. Die Zucker „salzen" bei keiner Konzentration die Seifen aus, so daß die Verbindung von Zucker mit dem Lösungsmittel entweder nicht so weitgehend oder von anderem Charakter wie bei den Salzen ist. Die Zucker bewirken so wie die Alkohole und Aldehyde eine Klärung des Seife-Wassersystems, was uns zu dem Schluße drängt, daß die Wirkung ähnlich der der gegenannten Substanzen ist und darauf beruht, daß sie als „Lösungsmittel" das gewöhnlich in Seifen anwesende Wasser ersetzen.

Bei Verwendung der Substanzen der ersten Gruppe haben wir es durchweg mit der Absicht zu tun, Systeme herzustellen ähnlich jenen, die wir beim Aussalzen der Seifen besprachen[1]). Der Zusatz von Natriumchlorid, Soda, Borax und Wasserglas stellt nichts anderes als ein Verfahren dar, in welchem die Tatsache ausgenützt wird, daß alle diese Substanzen hydratisiert und in der hydratisierten Seife emulgiert werden und so ein festeres und voluminöseres Gemisch liefern als die Seife allein. Auf diesem Wege können Seifen von viel höherem Wassergehalt, und die doch dabei trocken erscheinen, in den Handel gebracht werden. Abgesehen davon hängen die Vor- und Nachteile dieser Füllmittel von ihren spezifischen Eigenschaften ab. Kochsalz ist offenbar ganz wertlos, es hat keine „enthärtende" oder sonstige Wirkung auf das Wasser und beeinträchtigt die Waschwirkung aller Seifen. Natriumkarbonat und -borat „enthärten" das Wasser, und die dabei nicht verbrauchten Mengen liefern nach ihrer Hydrolyse mit Wasser einen Ueberschuß an Alkali, der infolge der allen Alkalien zukommenden Waschwirkung in vielen Fällen von Vorteil sein kann. Dasselbe gilt vom Natriumsilikat (namentlich von dem als „Wasserglas" bezeichneten Handelsprodukt), wozu noch die Eigenschaften der bei Verdünnung mit Wasser sich bildenden kolloiden Kieselsäure kommen. Die kolloide Kieselsäure hat einige jener Eigenschaften, auf welchen auch die Waschwirkung der Seifen beruht. Daneben bestehen aber auch gewisse Nachteile, wie die Fixierung der

---

[1]) Teil I, S. 54.

Kieselsäure auf den gewaschenen Stoffen und die damit verbundene „Verfilzung" der Gewebe, das „Ziehen" der Haut, falls solche Seifen zu Toilettezwecken verwendet werden usw.

Wie Natriumchlorid durch Zusatz zu irgend einer Seife als Füllmittel wirken kann, wurde bereits erörtert[1]). Die vollkommen analoge Wirkung von Natriumkarbonat, -borat, -silikat und Magnesiumsulfat ist aus den an zwei reinen Seifen (Natrium- und Kaliumoleat) ausgeführten in Fig. 96 und 97 illustrierten Versuchen zu ersehen. Die näheren Angaben sind in den Tab. LVII, LVIII, LIX, LX und LXI, LXII, LXIII, LIV enthalten. Die Absicht des Seifensieders ist, aus solch flüssigen Gemischen, wie sie in den letzten Kontrollröhrchen rechts enthalten sind, die festen Seifen der mittleren Röhrchen unserer Serien zu erhalten. Der Punkt, in welchem die Verfestigung ihr Maximum erreicht, variiert je nach der Natur der verwendeten Seife (z. B. ob Kali- oder ob Natronseife) und je nach der Natur des als „Füllung" verwendeten Salzes. Bei gleicher Molarkonzentration ist Natriumkarbonat von schwächster, Natriumborat von stärkster Wirkung; Natriumsilikat nimmt eine mittlere Stellung ein. Die Photographien und Protokolle zeigen, daß mit der Verwendung dieser verschiedenen Salze der Erstarrungspunkt immer mehr nach links geschoben wird. Man bemerkt, daß das Na-Borat dieselbe Wirkung hat wie ein doppelt so konzentriertes Na-Silikat oder Magnesiumsulfat. (In diesen Beobachtungen liegt ein interessantes Tatsachenmaterial betreffs der „Hydratation" verschiedener Salze vor.) Es ist sehr fraglich, ob der Zusatz von Magnesiumsulfat zu Seife, außer daß er die Seife „gewichtiger" macht, irgendwie gerechtfertigt werden kann. Magnesiumsulfat trägt nicht zur Verbesserung der Waschwirkung bei, und wie die untersten Röhrchenreihen der Fig. 96 und 97 zeigen, erfolgt auch eine Umsetzung der Natron- und Kaliseifen in minderwertige Magnesiumseife.

Der Vergleich beider Tabellenreihen zeigt auch eine Verschiebung des Erstarrungspunktes nach links, wenn eine Natronseife an Stelle einer gleichkonzentrierten Kaliseife tritt. Diese Verschiebung ist identisch mit jener in allen früheren Aussalzungsversuchen beschriebenen.

In der Praxis wird bei der Erzeugung gefüllter Seifen möglichst viel Wasserglas, Borax und dergleichen zugesetzt, soviel, daß eben noch keine Verflüssigung oder Aussalzung des Seifengemisches erfolgt. Dieser Punkt liegt immer in der Nähe des optimalen Erstarrungspunktes. Was hat nun zu geschehen, wenn durch Achtlosigkeit oder Irrtum die

[1]) I. Teil, S. 80.

Tabelle LVII. Natriumoleat — Natriumkarbonat.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm m Natriumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/2 Na_2CO_3	leicht flüssig
2.	5 " " " + 8 " " + 2 " " "	" "
3.	5 " " " + 7 " " + 3 " " "	" "
4.	5 " " " + 6 " " + 4 " " "	zähflüssig
5.	5 " " " + 5 " " + 5 " " "	"
6.	5 " " " + 4 " " + 6 " " "	sehr zähe
7.	5 " " " + 3 " " + 7 " " "	festes Gel
8.	5 " " " + 2 " " + 8 " " "	" "
9.	5 " " " + 1 " " + 9 " " "	" "
10.	5 " " " + 10 " m/2 Na_2CO_3	" "
11.	5 " " " + 10 " H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LVIII. Natriumoleat — Natriumsilikat.

	Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1.	5 ccm m Natriumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/2 Na_2SiO_3	leicht flüssig
2.	5 " " " + 8 " " + 2 " " "	weniger flüssig
3.	5 " " " + 7 " " + 3 " " "	zähflüssig
4.	5 " " " + 6 " " + 4 " " "	sehr zähe
5.	5 " " " + 5 " " + 5 " " "	festes Gel
6.	5 " " " + 4 " " + 6 " " "	" "
7.	5 " " " + 3 " " + 7 " " "	beginnende Ausscheidung
8.	5 " " " + 2 " " + 8 " " "	starke Dehydratation und Ausscheidung
9.	5 " " " + 1 " " + 9 " " "	" " " "
10.	5 " " " + 10 " m/2 Na_2SiO_3	" " " "
11.	5 " " " + 10 " H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LIX. Natriumoleat — Natriumborat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Natriumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/4 $Na_2B_4O_7$	leicht flüssig
2. 5 „ „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	weiß, milchig, leicht flüssig
3. 5 „ „ „ + 7 „ „ + 3 „ „ „	„ „ „ „
4. 5 „ „ „ + 6 „ „ + 4 „ „ „	oben milchgetrübte Seife, am Grund Wasser
5. 5 „ „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	„ „ „ „ „ „
6. 5 „ „ „ + 4 „ „ + 6 „ „ „	„ „ „ „ „ „
7. 5 „ „ „ + 3 „ „ + 7 „ „ „	„ „ „ „ „ „
8. 5 „ „ „ + 2 „ „ + 8 „ „ „	„ „ „ „ „ „
9. 5 „ „ „ + 1 „ „ + 9 „ „ „	oben gelbe Seife, viel Wasser am Grund
10. 5 „ „ „ + 10 „ m/4 $Na_2B_4O_7$	„ „ „ „ „ „ „
11. 5 „ „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LX. Natriumoleat — Magnesiumsulfat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Natriumoleat + 9,5 ccm H_2O + 0,5 ccm m/2 $MgSO_4$	leicht flüssig, milchig trüb
2. 5 „ „ „ + 9,0 „ „ + 1,0 „ „ „	festes weißes Gel
3. 5 „ „ „ + 8,5 „ „ + 1,5 „ „ „	festes weißes körniges Gel
4. 5 „ „ „ + 8,0 „ „ + 2,0 „ „ „	„ „ „ „
5. 5 „ „ „ + 7,5 „ „ + 2,5 „ „ „	körnige, weiße Seife, beginnende Ausscheidung
6. 5 „ „ „ + 7,0 „ „ + 3,0 „ „ „	körnige, weiße Seife, stärkere Ausscheidung
7. 5 „ „ „ + 6,5 „ „ + 3,5 „ „ „	„ „ „ „ „
8. 5 „ „ „ + 6,0 „ „ + 4,0 „ „ „	„ „ „ „ „
9. 5 „ „ „ + 5,5 „ „ + 4,5 „ „ „	„ „ „ „ „
10. 5 „ „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ „ „	„ „ „ „ „
11. 5 „ „ „ + 10,0 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Fig. 96

Fig. 97

Tabelle LXI. Kaliumoleat — Natriumkarbonat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/2 Na_2CO_3	leicht flüssig
2. 5 „ „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	„ „
3. 5 „ „ „ + 7 „ „ + 3 „ „ „	„ „
4. 5 „ „ „ + 6 „ „ + 4 „ „ „	„ „
5. 5 „ „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	„ „
6. 5 „ „ „ + 4 „ „ + 6 „ „ „	weniger flüssig
7. 5 „ „ „ + 3 „ „ + 7 „ „ „	zähflüssig
8. 5 „ „ „ + 2 „ „ + 8 „ „ „	sehr zähe
9. 5 „ „ „ + 1 „ „ + 9 „ „ „	fast starr
10. 5 „ „ „ + 10 „ m/2 Na_2CO_3	„ „
11. 5 „ „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LXII. Kaliumoleat — Natriumsilikat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/2 Na_2SiO_3	leicht flüssig
2. 5 „ „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	„ „
3. 5 „ „ „ + 7 „ „ + 3 „ „ „	„ „
4. 5 „ „ „ + 6 „ „ + 4 „ „ „	„ „
5. 5 „ „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	zähflüssig
6. 5 „ „ „ + 4 „ „ + 6 „ „ „	„
7. 5 „ „ „ + 3 „ „ + 7 „ „ „	„
8. 5 „ „ „ + 2 „ „ + 8 „ „ „	festes Gel
9. 5 „ „ „ + 1 „ „ + 9 „ „ „	„ „
10. 5 „ „ „ + 10 „ m/2 Na_2SiO_3	zähflüssig
11. 5 „ „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LXIII. Kaliumoleat — Natriumborat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Kaliumoleat + 9 ccm H_2O + 1 ccm m/4 $Na_2B_4O_7$	klar, leicht flüssig
2. 5 „ „ „ + 8 „ „ + 2 „ „ „	trüb, leicht flüssig
3. 5 „ „ „ + 7 „ „ + 3 „ „ „	milchig, leicht flüssig
4. 5 „ „ „ + 6 „ „ + 4 „ „ „	„ „ „
5. 5 „ „ „ + 5 „ „ + 5 „ „ „	„ „ „
6. 5 „ „ „ + 4 „ „ + 6 „ „ „	milchig, weniger gut flüssig
7. 5 „ „ „ + 3 „ „ + 7 „ „ „	milchig, zähflüssig
8. 5 „ „ „ + 2 „ „ + 8 „ „ „	milchig, fast starr
9. 5 „ „ „ + 1 „ „ + 9 „ „ „	„ „ „
10. 5 „ „ „ + 10 „ m/4 $Na_2B_4O_7$	„ „ „
11. 5 „ „ „ + 10 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Tabelle LXIV. Kaliumoleat — Magnesiumsulfat.

Konzentration der Mischung	Bemerkungen
1. 5 ccm m Kaliumoleat + 9,5 ccm H_2O + 0,5 ccm m/2 $MgSO_4$	leicht flüssig, milchig
2. 5 „ „ „ + 9,0 „ „ + 1,0 „ „ „	zähflüssig, milchig
3. 5 „ „ „ + 8,5 „ „ + 1,5 „ „ „	festes, milchiges Gel
4. 5 „ „ „ + 8,0 „ „ + 2,0 „ „ „	„ „ „
5. 5 „ „ „ + 7,5 „ „ + 2,5 „ „ „	feste weiße Seife zu oberst
6. 5 „ „ „ + 7,0 „ „ + 3,0 „ „ „	„ „ „ „ „
7. 5 „ „ „ + 6,5 „ „ + 3,5 „ „ „	„ „ „ „ „
8. 5 „ „ „ + 6,0 „ „ + 4,0 „ „ „	„ „ „ „ „
9. 5 „ „ „ + 5,5 „ „ + 4,5 „ „ „	„ „ „ „ „
10. 5 „ „ „ + 5,0 „ „ + 5,0 „ „ „	„ „ „ „ „
11. 5 „ „ „ + 10,0 „ H_2O (Kontrolle)	leicht flüssig

Füllung der Seife über diesen kritischen Punkt hinaus erfolgt (also das System Salzwasser-in-hydratisierter Seife übergeführt wird in das System hydratisierte Seife-in-Salzwasser)? Es muß dann versucht werden, den Systemtypus durch Verdünnung des Salzes und Erhöhung der absoluten Seifenmenge im System umzukehren. Durch bloßen Zusatz von Seife und Wasser ist dies jedoch nicht zu erreichen. Ist es möglich das System zu erhitzen und nachher abzukühlen, so könnte dieser Weg wohl zum Ziele führen; aber das Erhitzen ist meist nicht möglich, weil die Seife in dem früher erwähnten zähen Zustand ist oder weil die zugesetzten Substanzen so beschaffen sind, daß sie längeres Erhitzen ohne hydrolytische Spaltung und dauernde Umsetzung nicht vertragen. Das beste ist dann, die mißratene Mischung zu verdünnen und einfach stehen zu lassen, wobei das Salz verdünnt wird und die Seife Zeit hat, ihre Hydratation zu erhöhen[1]; dann wird Seife zugesetzt und wieder gewartet und auf diese Weise von selbst das gewünschte Ziel erreicht. Ist dies aber nicht der Fall, dann müßte die ganze Mischung unter gründlichem Umrühren und entsprechenden Zeitaufwand mit jener Seife-Wasser-Menge gemischt werden, welche zur Herstellung des richtigen Endsystems als nötig erachtet wird.

[1]) Kein Faktor wird in der technischen Praxis kolloider Substanzen so sehr vernachlässigt wie jener der Zeit. Die Chemiker sind so beherrscht von den Theorien der verdünnten Lösungen, daß sie glauben, ihre kolloiden Gemische müßten sich ähnlich verhalten. Bei jedem hydrophilen Kolloid sollte nie vergessen werden, daß seine Solvatation und Desolvatation die Summe jener Zeiten braucht, die für einen Diffusionsvorgang, eine Lösung und eine chemische Vereinigung nötig sind und daß diese Prozesse selten augenblicklich verlaufen. Selbst wenn ein Gemisch quantitativ ganz korrekt hergestellt würde, kann das Ergebnis wertlos sein, falls nicht genügend lange gewartet wurde, damit die für das gewünschte Endergebnis nötigen physikalisch-chemischen Aenderungen erfolgen konnten.

III. Teil.

Ueber die Analogien in der Kolloidchemie der Seifen, der Eiweißderivate und der Gewebe.

I. Das chemische und kolloidchemische Verhalten der Fettsäuren und ihrer Derivate und das analoge Verhalten der „neutralen" Proteine und ihrer Derivate.

1. Einleitung.

Die im Vorangegangenen mitgeteilten Versuche über die Kolloidchemie verschiedener reiner Seifen wurden ursprünglich in der Absicht ausgeführt, klarere Vorstellungen über die Natur der Wasserbindung verschiedener Eiweißkörper nach Zusatz von Alkalien, Säuren und Salzen (allein oder in Kombination) zu erlangen; diese Kenntnis benötigten wir wiederum zum Verständnis der Gesetze der Wasserabsorption im lebenden Organismus. Zweck der folgenden Abschnitte ist es nun, nachzuweisen, daß die Gesetze, welche, wie wir zeigten, die „Lösung" und „Hydratation" der Seifen beherrschen, identisch sind mit jenen, welche für die „Lösung" und „Hydratation" von Eiweißderivaten und weiter für die Wasserabsorption in Zellen, Geweben und im ganzen lebenden Organismus unter normalen und pathologischen Verhältnissen Geltung haben.

2. Die Analogien im chemischen Verhalten der Aminosäuren (neutralen Proteine) und Fettsäuren.

Es wird gut sein, zunächst auf gewisse, offensichtliche, chemische Analogien zwischen den Fettsäuren und ihren Abkömmlingen (den Seifen) und den sog. „neutralen" Proteinen und ihren Derivaten aufmerksam zu machen. Es ist wichtig, daran zu erinnern, daß die Proteine nicht allein polymerisierte Aminosäuren vorstellen, sondern

daß die sie zusammensetzenden Aminosäuren zum großen Teile Aminofettsäuren sind (z. B. Aminoessigsäure, Aminovalerian-, Aminokapron-, Aminobernsteinsäure). Die als „neutrale“, „native“ oder „genuine“ Proteine bezeichneten Stoffe sind nicht mehr neutral als irgend eine höhere Fettsäure. So wie sich Fettsäuren mit Basen zu „Seifen“ verbinden, ebenso können sich die polymerisierten Aminofettsäuren mit Basen zu analogen „seifenähnlichen“ Verbindungen vereinigen. Für unsere weiteren Darlegungen ist es wichtig, sich diesen Vergleich der neutralen Proteine mit den freien Fettsäuren immer gegenwärtig zu halten[1]).

Wie sind nun die Löslichkeitsverhältnisse der reinen Fettsäuren und der reinen neutralen Eiweißkörper in Wasser und für Wasser? Ebenso wie gewisse Fettsäuren (wie die untersten Glieder der Essigsäurereihe) in Wasser gut löslich sind, ebenso erweisen sich gewisse Proteine als „wasserlöslich“ (wie die verschiedenen salz-, säure- und alkalifreien Albumine). Anderseits sind viele native Eiweißkörper (Kasein, Fibrin, alkali-, säure- und salzfreies Globulin usw.) gleich vielen Fettsäuren (z. B. die höheren Glieder der Essigsäurereihe) in Wasser unlöslich.

Die Löslichkeit von Wasser in den Fettsäuren oder in den Proteinen findet man kaum irgendwo erörtert. Die einfacheren Fettsäuren „lösen“ sich so leicht in Wasser und werden so allgemein als wässerige Lösungen angesehen, daß das bloße Aufwerfen obiger Frage vielen zu absurd erscheinen wird. In den höheren Fettsäuren ist jedoch Wasser immerhin genügend löslich, um es in Betracht ziehen zu müssen, wenn ein gegebenes Material als Fettsäure gekauft und bezahlt werden soll. Bei den reinen Proteinen ist dieses Verhalten sehr wechselnd. In den sog. unlöslichen Eiweißkörpern (z. B. Kasein) ist die Löslichkeit für Wasser so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Bei anderen kann sie große Werte erreichen, wie z. B. die großen Flüssigkeitsmengen beweisen, die von

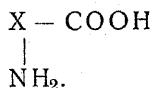
---

[1]) In dieser Hinsicht sind einige bei Lewkowitsch (loc. cit. 1, 133 [1913]) zitierte Beobachtungen von Krafft und Wiglow von Interesse; die Originalarbeit war mir leider nicht zugänglich. Die Autoren bemerken, daß die Amine der Fettsäuren sich ähnlich wie die entsprechenden Fettsäuren verhalten. Während sich die Alkalisalze der niederen Aminofettsäuren in wässeriger Lösung wie Kristalloide verhalten, findet bei den höheren Aminofettsäuren keine der Theorie entsprechende Erhöhung des Siedepunkts statt und auch in anderen chemisch-physikalischen Punkten verhalten sie sich als Kolloide.

neutraler Gelatine, trockenem Serumalbumin usw. beim Einbringen in Wasser „absorbiert" werden.

Diese Lösungs-Eigentümlichkeiten **in** und **für** Wasser bei verschiedenen Fettsäuren und reinen neutralen Eiweißkörpern müssen im Auge behalten werden, wenn man die Kolloidchemie derselben und ihrer Abkömmlinge richtig verstehen will.

Wenn die allgemeine Formel für eine Fettsäure lautet X — COOH, dann müssen wir die einer Aminofettsäure (oder ihrer Polymere der Eiweißkörper) schreiben:

$$\begin{array}{l} X - COOH \\ | \\ NH_2. \end{array}$$

Um eine „Seife" zu erhalten, muß irgend eine Base an Stelle des H der ersten Formel treten; um eine analoge „seifenähnliche" Verbindung im zweiten Fall zu erhalten, muß gleichfalls an Stelle des H in der Karboxylgruppe dieselbe Base treten. Ebenso wie wir Kalium-, Natrium-, Kalzium- und Eisenseifen erzeugen können, ebenso können wir Kalium-, Natrium-, Kalzium- und Eisenproteinate herstellen.

Jede auf diese Weise hergestellte neue Seife oder neue seifenartige Verbindung weist andere Löslichkeitsverhältnisse in und für Wasser auf als die ursprüngliche zur Herstellung verwendete Fettsäure oder Aminofettsäure (Protein).

Die Aminosäuren haben jedoch größere Möglichkeiten, sich leicht mit anderen Substanzen zu verbinden als die Fettsäuren. Während letztere sich nicht leicht mit Säuren verbinden, können dies die ersteren mittelst ihrer NH_2-Gruppe sehr leicht. Auf diese Weise kann eine zweite Reihe von Derivaten (Chloride, Bromide, Azetate, Sulfate, Phosphate usw.) der Proteine erhalten werden, deren jedes Glied seine eigene Löslichkeit in Wasser und Lösungsfähigkeit für Wasser besitzt.

Unsere Aufgabe nun besteht nicht allein darin, die Uebereinstimmung im kolloidchemischen Verhalten der reinen Fettsäuren und ihrer basischen Derivate (Seifen) mit jenem der Proteine und ihrer Derivate zu zeigen, sondern auch einfache allgemeine Prinzipien zu erhalten, um zu erklären, was bei der Quellung, Gelatinierung, Fällung, irreversiblen „Koagulation" usw. von Protein/Wassergemischen geschieht. Eine eingehendere Betrachtung der vielen Eiweißkörper ist im Rahmen dieses Buches nicht möglich; wir wollen uns daher auf zwei beschränken, die zugleich die Haupttypen repräsentieren, und zwar in Analogie mit

den bei den Fettsäuren vorkommenden Typen: 1. auf ein in Wasser „nichtlösliches" Protein, und zwar Eiglobulin, und 2. auf ein anderes in Wasser „lösliches", nämlich Gelatine. Was vom Eiglobulin gesagt wird, kann auf alle Globuline, Kasein, Myosin und Nukleinsäure Anwendung finden; ebenso das von Gelatine gesagte auf die verschiedenen Albumine[1]).

3. Das System Globulin/Wasser.

Das für unsere Versuche verwendete „neutrale" Globulin wurde erhalten, indem das Eiklar absolut frischer Eier stark mit destilliertem Wasser (auf das achtfache) verdünnt wurde. Bei 24stündigem Stehen im Eiskasten fällt das Globulin aus; es wurde einfach abfiltriert, mehreremals mit destilliertem Wasser gewaschen und sofort im feuchten Zustand verwendet. Obwohl mittelst anderer Methoden ein „chemisch" reineres Produkt erhalten werden kann, so verzichteten wir doch darauf, weil wir fürchteten, daß die zu diesem Zwecke erforderlichen, viel drastischeren, chemischen Methoden die kolloiden Eigenschaften des Endproduktes störend beeinflussen würden. Das in den folgenden Versuchen verwendete Globulin stammt aus ein und derselben Partie, enthielt 92 Proz. Wasser und 0,045 Proz. Asche (bezogen auf das Gewicht des feuchten Globulins).

Das nasse Globulin (analog den höheren Fettsäuren) ist „unlöslich" in Wasser und verglichen mit Gelatine, Albumin usw. ein relativ schlechtes Lösungsmittel für Wasser. Wir wollten zeigen, daß ein solches Globulin bei Behandlung mit einem geeigneten Alkali eine seifenartige Verbindung (ein Globulinat) gibt, welches bei Anwesenheit der richtigen Wassermenge gelatiniert, also ein System einer Lösung von Wasser in Globulinat vorstellt. Zu diesem Zwecke wogen wir in je eine Proberöhre 2 g des Globulins sorgfältig ein und fügten dann 0,5 ccm von Alkali in solcher Konzentration hinzu, daß die in Tabelle LXV angegebene Endkonzentration erreicht wurde. Die Beschreibungen beziehen sich auf das Aussehen der Mischungen nach 24 Stunden, von welchen sie 20 Stunden im Eisschrank und 4 bei Zimmertemperatur verbrachten.

---

[1]) Auch die reinsten Gelatinen, an welchen kolloidchemische Untersuchungen und auch die folgenden Versuche ausgeführt wurden, enthalten noch Spuren von Salzen. Wolfgang Ostwald hat meine Aufmerksamkeit auf die Tatsache gelenkt, daß mittelst Elektrodialyse eine von allen Säuren und Basen freie Gelatine erhalten werden kann. Diese ist aber fast wasserunlöslich und ebenso schlecht hydratisierbar wie die gewöhnlichen Globuline. Es scheint unter diesen Umständen das Verhalten aller Proteine (mit Einschluß der Gelatine und Albumine) jenem der unter dem Typus der Globuline beschriebenen zu gleichen.

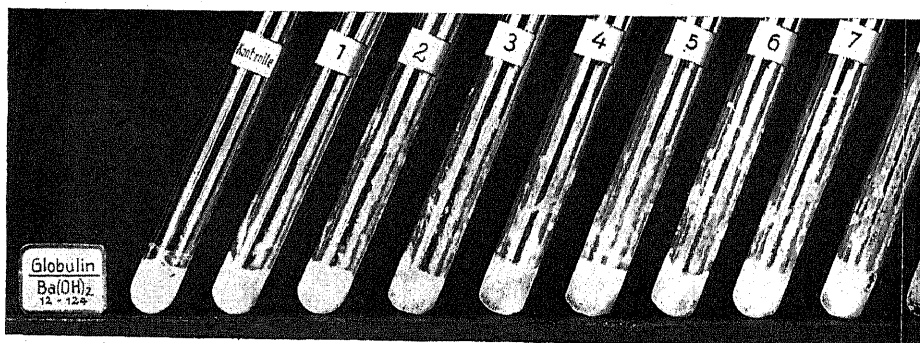
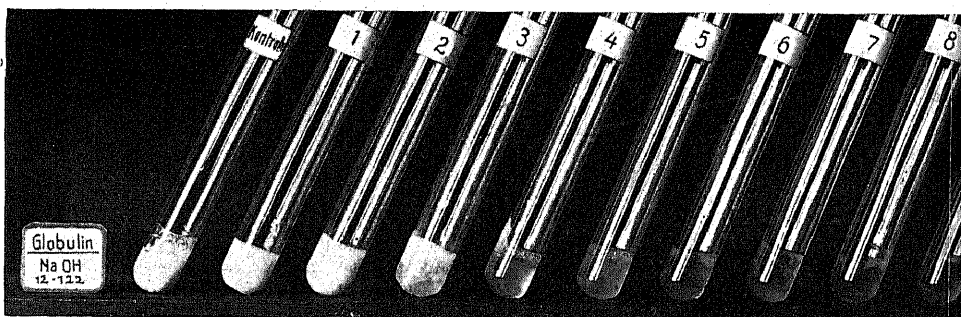
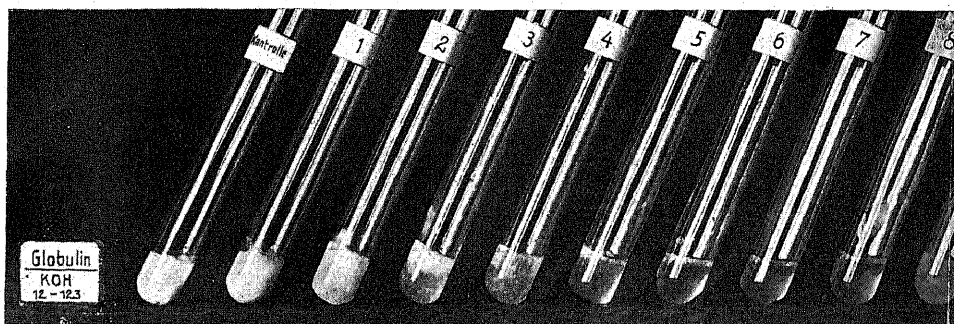
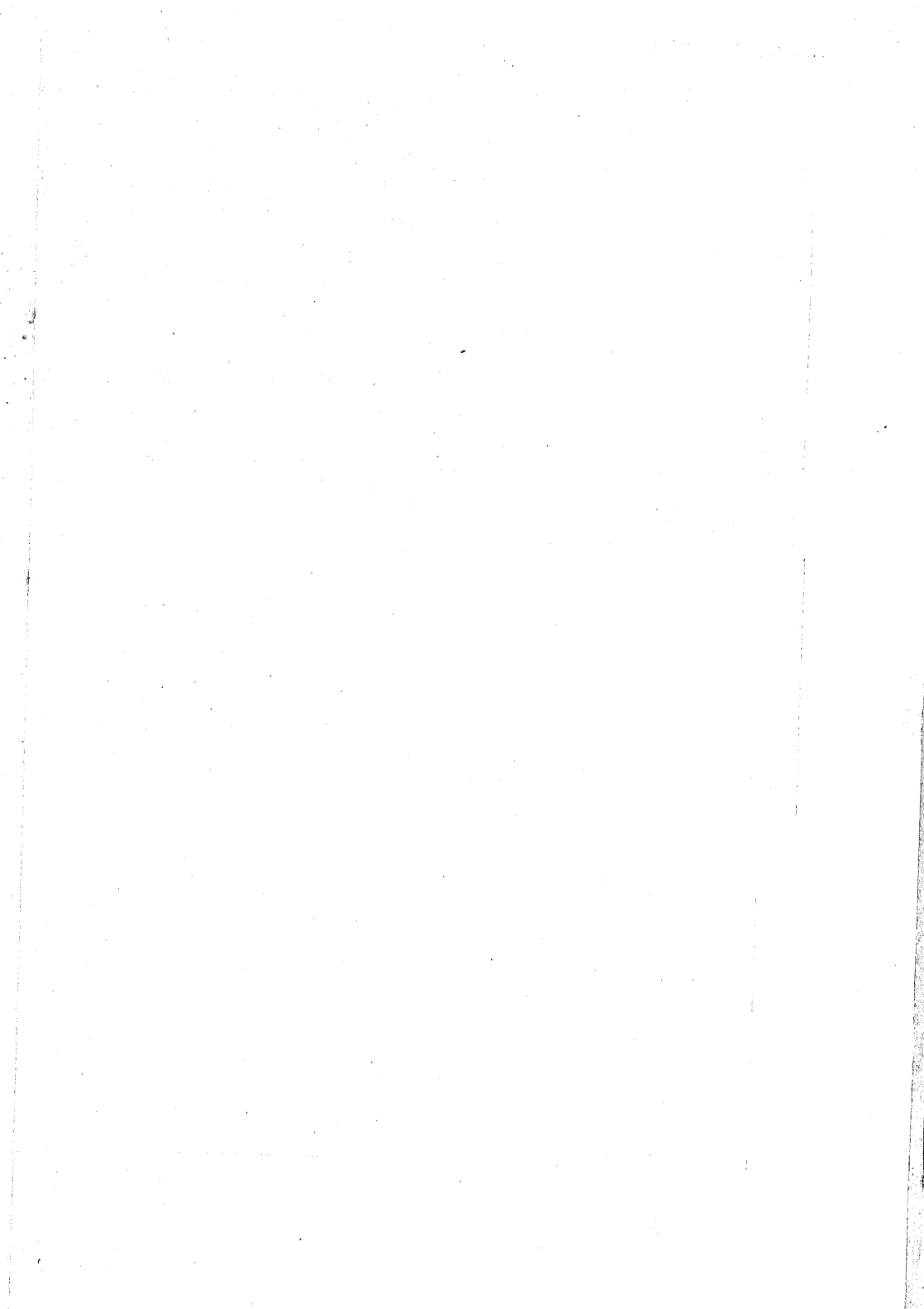
Tabelle LXV. Globulin und Hydroxyde.

Röhrchen Nr.	Endkonzentration des Alkali	KOH	NaOH	$Ba(OH)_2$
1	$\frac{1}{100}$ norm.	unverändert (?)	festes weißes Gel	festes weißes Gel
2	$\frac{2}{100}$,,	festes, weißes Gel	festes weißes Gel	weicheres weißes Gel
3	$\frac{3}{100}$,,	klares Gel	klares Gel	,, ,,
4	$\frac{4}{100}$,,	klares Gel	klares Gel	,, ,,
5	$\frac{5}{100}$,,	klar, zähflüssig	klar, zähflüssig	,, ,,
6	$\frac{6}{100}$,,	klar, flüssig	,, ,,	,, ,,
7	$\frac{7}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
8	$\frac{8}{100}$,,	,, ,,	klar, flüssig	,, ,,
9	$\frac{9}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
10	$\frac{10}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
11	$\frac{11}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
12	$\frac{12}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
13	$\frac{13}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
14	$\frac{14}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
15	$\frac{15}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
16	$\frac{16}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
17	$\frac{17}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
18	$\frac{18}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
19	$\frac{19}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,
20	$\frac{20}{100}$,,	,, ,,	,, ,,	,, ,,

Kontrolle mit Wasser: Weißer flockiger Niederschlag.

Kontrolle
1
2
3
4
5
6
7
Globulin
KOH
12-123

1
2
3
4
5
6
7
8
Globulin
Na OH
12-122

Kontrolle
1
2
3
4
5
6
7
Globulin
Ba(OH)2
12-124

Das Bild dieser drei (gleichzeitig und unter gleichen Bedingungen hergestellten) Versuchsreihen zeigen die Fig. 98, 99 u. 100 (Taf. 33, 34). Es ist daraus deutlich ersichtlich, daß diese Kalium-, Natrium- und Bariumglobulinate (ebenso wie die entsprechenden Seifen) ein größeres Lösungsvermögen für Wasser besitzen als das ursprüngliche Globulin (oder die ursprüngliche Fettsäure) und daher in Anwesenheit größerer Wassermengen noch gelatinieren.

Aber von den drei seifenähnlichen Verbindungen ist das Kaliumglobulinat am besten wasserlöslich; es geht daher am ersten über ein Gallertstadium in Lösung. Natriumglobulinat nimmt eine mittlere Stellung ein. Bariumglobulinat behält hingegen, trotz seines relativ geringen Hydratationsvermögens, wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser den Gelzustand innerhalb der ganzen Versuchsreihe bei.

Wir haben also gesehen, daß mit fortschreitendem Alkalizusatz, neutrales Globulin bei Gegenwart einer festen Menge Wassers aus einem wenig hydratisierten Zustand, in einen solchen übergeht, in dem es Wasser gelöst enthält, worauf schließlich ein Zustand folgt, in welchem es sich in Wasser löst; wir wollen nun sehen, welche Wirkung die bloße Verdünnung des Endsystems hat, und ob die gebildeten Globulinate durch weiteren Alkalizusatz, wie die Seifen, ein zweites Mal ausgefällt (ausgesalzen) werden können. Die Antwort gibt uns Fig. 101 (Taf. 35) und Tabelle LXI. Die ersten fünf Röhrchen zeigen bloß nochmals, wie mit Zunahme der Alkalimenge (Na OH) schließlich

Tabelle LXVI.

Globulin und Natriumhydroxyd.

Röhrchen Nr.	Konzentration der Mischung	Anmerkung
Kontrolle	2 g feuchtes Globulin + 0,5 ccm H_2O	weißer flockiger Niederschlag
1	2 ,, ,, ,, + 0,5 ,, n/10 Na OH	festes Gel
2	2 ,, ,, ,, + 0,5 ,, 2 n/10 ,,	klar, zähflüssig
3	2 ,, ,, ,, + 0,5 ,, 3 n/10 ,,	,, ,,
4	2 ,, ,, ,, + 0,5 ,, 12n ,,	klar, flüssig
5	2 ,, ,, ,, + 5,0 ,, 8n ,,	,, ,,
6	2 ,, ,, ,, + 5,0 ,, 9n ,,	,, ,,
7	2 ,, ,, ,, + 5,0 ,, 10n ,,	trüb, flüssig
8	2 ,, ,, ,, + 5,0 ,, 11n ,,	teilweise ausgesalzen
9	2 ,, ,, ,, + 5,0 ,, 12n ,,	vollständig ausgesalzen

eine „Lösung“ des Globulins (richtiger des Natriumglobulinates) erhalten wird. Wird nun zu einer Mischung, wie sie im Röhrchen 4 enthalten ist, Wasser zugesetzt, so erfolgt keine Aenderung[1]). Wird aber in solch einem Wasservolumen die Alkalikonzentration fortschreitend vergrößert, so fällt das (meist fälschlich als „Globulin“ bezeichnete) Natriumglobulinat aus, bis schließlich eine vollständige Trennung vom Dispersionsmittel erreicht ist (Röhrchen 7, 8 und 9).

Wird das neutrale Globulin in ein Chlorid oder Laktat verwandelt (eine chemische Aenderung, die bei den reinen Fettsäuren kein Analogen hat), so sind auch diese Verbindungen wieder bessere Lösungsmittel für Wasser als das ursprüngliche Globulin, so daß Gele gebildet werden können (Fig. 102 und 103, Tab. LXVII). Die aufeinanderfolgenden Säureröhrchen in Fig. 102 und 103 (Taf. 35) können mit den gleichkonzentrierten Alkaliröhrchen der Fig. 98—100 verglichen werden. Die Versuchsbedingungen waren in beiden Fällen die gleichen. Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die auf den Röhrchen verzeichneten Konzentrationen sich auf die Konzentration der zugesetzten Säure beziehen. Die wirklichen Endkonzentrationen sind in Tab. LXVII verzeichnet.

Derartige Versuche, wie sie soeben beschrieben wurden, werden von den physiologischen Chemikern als Versuche über die „Löslichkeit“ der Eiweißkörper betrachtet; die Physiko- und Kolloidchemiker sehen in ihnen Versuche über die Wirkungen von Säuren auf diese „Löslichkeit“ oder sonst welche allgemeine oder kolloidchemische Eigenschaften des Systems (Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentration usw.). Um diese Systeme aber richtig zu verstehen, ist es vor allem notwendig, folgende Dinge zu erkennen und im Auge zu behalten: 1. die quantitativen Verhältnisse des Wasserinhaltes des Systems zu den übrigen darin enthaltenen Stoffen, 2. die chemischen Umwandlungen der „neutralen“ Verbindungen in Säure- oder Alkaliverbindungen, 3. die eine solche Umwandlung begleitende Aenderung in der Löslichkeit und im Hydratationsvermögen, 4. der Typus der entstandenen Systeme (ob hydratisiertes Kolloid oder wässerige Lösung oder Zerteilung des einen in dem anderen), 5. schließlich die

---

[1]) Der Wasserzusatz darf jedoch nicht zu groß sein, da sonst eine Hydrolyse des Na-Globulinates und damit ein Freiwerden der Säure (Globulin) erfolgt, die nun ausfällt. Auf diesem Prinzip beruht auch die Gewinnung der Globuline durch Verdünnung mit Wasser. Nicht das Na-Globulinat fällt aus, oder, um in der Sprache der Seifenchemie zu reden, nicht die „Seife“ ist wasserunlöslich, sondern die hydrolytisch abgespaltene „Fettsäure“.

Viskositätsänderungen, die mit der „Emulgierung" oder „Suspension" des ursprünglichen, unveränderten „Globulins" in seinen hydratisierten Derivaten verbunden sind. Wie ungeeignet die alten „stöchiometrischen", „chemischen", „elektrischen" Begriffe, die H- und OH-Ionenkonzentration, die gewöhnlich zur Erklärung all der beobachteten Aenderungen herangezogen werden, und jedes für sich allein für das Verständnis des kolloidchemischen Verhaltens sind, ist wohl ohne weiteres einleuchtend.

Tabelle LXVII.
Globulin und Säuren.

Endkonzentration der Säure	Salzsäure	Milchsäure
Kontrolle mit H_2O	weißer flockiger Niederschlag	
$\frac{1}{100}$ n	weißer flockiger Niederschl.	weißer flockig. Niederschl.
$\frac{2}{100}$ "	" " "	" " "
$\frac{5}{100}$ "	" " "	" " "
$\frac{10}{100}$ "	" " "	etwas hydratis. Niederschl.
$\frac{15}{100}$ "	" " "	" " "
$\frac{20}{100}$ "	hydratisierter Niederschlag	hydratisierter Niederschlag
$\frac{40}{100}$ "	" "	" "
$\frac{60}{100}$ "	" "	Gel
$\frac{80}{100}$ "	" "	Gel
$\frac{100}{100}$ "	" "	Gel

Stöchiometrische Gesichtspunkte sind nur insoweit für das Gesamtproblem von Wert, als sie die Quantitäten der entstandenen hydratisierbaren oder löslichen Verbindungen betreffen; „chemische" Begriffe sind zur Erklärung des Problems nicht mehr geeignet, wie für das Verständnis des Lösungsproblemes überhaupt; elektrische und ionische Vorstellungen werden kaum von Nutzen sein, denn die stabilsten der kolloiden Systeme bestehen aus chemisch erzeugten, wirklich neutralen Verbindungen von Eiweißkörpern

mit Basen oder Säuren, vorausgesetzt, daß nicht mehr Wasser vorhanden ist, als von den Proteinderivaten adsorbiert werden kann. Solche kolloide Systeme enthalten aber keine mittelst der gewöhnlichen Laboratoriumsmethoden feststellbaren Mengen von Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Meßbare Mengen von H^+- und OH^--Ionen (auf welche bei der Erklärung der Stabilität sehr viel Nachdruck gelegt worden ist) sind nur in relativ verdünnten Protein-Wasser-Systemen zu beobachten; der Ionengehalt ist für die Stabilität weder charakteristisch noch notwendig; er ist eine nebensächliche Begleiterscheinung bei der Auflösung von Säure- oder Alkalieiweiß in einem Ueberschuß von Wasser; es erfolgt dann Hydrolyse und die sekundäre Ausbildung eines Ueberschusses von H^+- oder OH^--Ionen.

Folgende Versuche, in welchen neutrales Globulin bei Gegenwart einer konstanten Wassermenge dem Einfluß verschiedener Neutralsalze ausgesetzt wurde, mögen als Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung angeführt werden. Allgemein wird gesagt, daß solch „neutrales" Globulin in verdünnten Salzlösungen löslich sei. Dies ist unserer Meinung nach nicht richtig. Die Salze reagieren mit dem Globulin und geben Derivate von der allgemeinen Formel: Base—Protein—Säure, die ebenso wie die eben beschriebenen Verbindungen Base—Protein und Protein—Säure ein größeres Hydratationsvermögen besitzen und besser in Wasser löslich sind (Fig. 104, 105, 106, 107 und 108 [Taf. 36], Tab. LXVIII).

Durch die Anwesenheit von verschiedenen Neutralsalzen wird, wie die Versuche zeigen, ebenso eine Hydratation des „neutralen" Globulins bewirkt wie durch die Anwesenheit von Alkalien und Säuren, also trotz jedweden Fehlens von Wasserstoff- oder Hydroxylionen, welche gewöhnlich für die Hydratation verantwortlich gemacht werden. Nicht das neutrale Globulin, sondern seine Salze werden hydratisiert. In den soeben beschriebenen Versuchen entstehen diese Salze darum, weil das Globulin (ähnlich den niederen Fettsäuren der Essigsäurereihe) genügend chemische Aktivitität besitzt, um sich mit den Hydrolyseprodukten irgend eines Neutralsalzes (Säure und Alkali) zu verbinden.

Tab. LXVIII und die entsprechenden Figuren zeigen wieder (in Analogie mit den entsprechenden Seifen), daß die Natrium- und Kaliumderivate des Globulins stärker und eher hydratisiert wurden als die entsprechenden Magnesium- und Kalziumderivate. (Die Inhalte der Mg-Ca-Röhrchen sind nicht nur weniger gequollen, sondern auch trüber.)

Tabelle LXVIII.
Globulin und Chloride.

Röhrchen Nr.	Endkonzentration des Salzes	K Cl	Na Cl	Mg Cl_2	Ca Cl_2	Hg Cl_2
1	$\frac{1}{45}$ mol	weißer dicker Niederschlag	weißer dicker Niederschlag	weißer dicker Niederschlag	weißer dicker Niederschlag	zäher, weißer dicker Niederschl.
2	$\frac{1}{40}$,,	,,	,,	,,	,,	,,
3	$\frac{1}{35}$,,	,,	,,	,,	,,	,,
4	$\frac{1}{30}$,,	,,	,,	,,	,,	,,
5	$\frac{1}{25}$,,	,,	,,	,,	,,	,,
6	$\frac{1}{20}$,,	teilw. hydratisiert	,,	,,	,,	,,
7	$\frac{1}{15}$,,	,,	teilw. hydratisiert	,,	teilw. hydratisierte weiße Masse	zähe, schwach hyd. weiße Masse
8	$\frac{1}{10}$,,	,,	,,	,,	,,	,,
9	$\frac{1}{5}$,,	durchsichtiges Gel	,,	milchiges Gel	,,	lederartige weiße Masse
10	$\frac{1}{1}$,,	,,	durchsichtiges Gel	durchsichtiges Gel	,,	,,

Kontrolle in Wasser ohne Zusatz: weißer, dicker Niederschlag.

Das Quecksilberderivat ist so wenig hydratisiert, daß es in allen Röhrchen eine praktisch wasserfreie, lederartige Masse bildet.

Um diese Seiten nicht unnötig mit Protokollen zu füllen, sei bloß bemerkt, daß ähnliche Ergebnisse mit den Neutralsalzen der löslichen Sulfate erhalten wurden.

4. Das System Gelatine/Wasser.

Wir wollen nun ein „neutrales" Protein betrachten, das nicht (wie Globuline) in Wasser „unlöslich", sondern „löslich" ist, nämlich die Gelatine. Die gewöhnlich als säure- und basenfrei angesehene Gelatine[1]) gibt allein mit Wasser alle vier Typen hydrophiler, kolloider Systeme, welche wir bei den Seifen kennen lernten[2]).

Trockene Gelatine absorbiert Wasser (gibt also das System Wasser-gelöst-in-Gelatine) und hat eine begrenzte Löslichkeit in Wasser (gibt dann also das System Gelatine-gelöst-in-Wasser). Zwischen diesen beiden Extremen, die bloß von dem Mengenverhältnis Gelatine zu Wasser abhängen, liegen die Systeme Gelatinelösung-dispergiert-in-hydratisierter Gelatine (Gel) oder bei Gegenwart von mehr Wasser: hydratisierte Gelatine-dispergiert-in-Gelatinelösung (Sol).

Wie wirken nun Alkalien oder Säuren auf diese Systeme?

Dieses Problem ist unter verschiedenen Titeln untersucht worden. Die Wirkungen von Alkalien und Säuren auf das unterste dieser vier Systeme wurden häufig als „Quellung" der Gelatine bei Gegenwart von Säuren und Alkalien beschrieben[3]), ihre Wirkungen auf das System Gelatinelösung-in-hydratisierter Gelatine als Verflüssigung und Lösung der Gelatine[4]); ihre Wirkungen auf das System hydratisierte Gelatine-in-Gelatinelösung als Viskositätsänderungen[5]) und schließlich ihre Wirkungen auf das System (echte) Gelatinelösung-in-Wasser als

---

[1]) Vgl. die Fußnote auf S. 139 dieser Abhandlung.

[2]) I. Teil, S. 39.

[3]) Vgl. z. B. K. Spiro, Hofmeister's Beiträge **5**, 276 (1904); Wo. Ostwald, Pflüger's Arch. **108**, 563 (1905); M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 3. Aufl. (New York 1920), 75, woselbst auch weitere Literatur.

[4]) M. H. Fischer, Science **42**, 223 (1915); Koll.-Zeitschr. **17**, 1 (1915).

[5]) Vgl. die Arbeiten von Hofmeister, Hardy, von Schroeder, Handovsky, Schorr usw. über die Viskosität flüssiger Proteine („Sole").

„Löslichkeit" der Gelatine[1]). Welche Beziehung besteht nun zwischen all diesen Dingen?

Es wird vorteilhaft sein, zunächst das Verhältnis zwischen der Quellung eines „löslichen", „neutralen" Proteins und seiner „Lösung" zu untersuchen. Die Auffassung, daß die Lösung eine bloße Fortsetzung der Quellung sei, besteht noch bis heute[2]).

Eine nähere Untersuchung[3]) zeigt jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Es läßt sich dies leicht nachweisen, wenn man mit Gelatine bei solchen Konzentrationen und Temperaturen arbeitet, die in der Nähe ihres Gelatinierungs- oder Schmelzpunktes liegen. Wenn Alkalien und Säuren die Hydratation (Quellung) erhöhen, so müßte der Zusatz dieser Substanzen zu einer gerade flüssigen Gelatine-Wassermischung eine Erstarrung bewirken. Aber gerade das Gegenteil tritt ein. Hingegen kann eine feste Gelatine durch Zusatz dieser Substanzen verflüssigt werden.

Die Erscheinungen der Quellung (Hydratation) und „Lösung"[4]) bei solch löslichen Proteingelen wie Gelatine sind daher, obgleich oft enge miteinander verbunden, doch voneinander wesentlich verschieden. Die Quellung faßt man am besten als eine Aenderung auf, bei welcher das Protein mit mehr Lösungsmittel (Wasser) in physikalisch-chemische Verbindung tritt, also als eine Aenderung in der Richtung einer Vergrößerung der Löslichkeit des Lösungsmittels im Eiweiß; die „Lösung" hingegen werden wir als eine Aenderung in der Richtung einer Vergrößerung der Löslichkeit (Erhöhung des Dispersitätsgrades) des Kolloids im Lösungsmittel betrachten.

---

[1]) M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 513. Von gleicher Bedeutung, aber am Weizengluten ausgeführt, sind die Arbeiten von T. B. Wood und W. B. Hardy (Proc. Roy. Soc. London, Series B, **81**, 38 [1908]), welche die „Desintegration" und „Lösung" des Glutens unter Säureeinfluß untersuchten, während F. W. Upson und J. W. Calvin (Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1295 [1915]) die Quellung unter gleichen Umständen studierten.

[2]) z. B. Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden 1920), 63.

[3]) M. H. Fischer, Science **42**, 223 (1915); Koll.-Zeitschr. **17**, 1 (1915).

[4]) Da bezüglich der Natur der „Lösung" die Ansichten nicht einheitlich sind, fällt es schwer, eine genaue Definition desselben zu geben. Wir verwenden hier diesen Ausdruck in seiner weitesten Bedeutung und verstehen darunter sowohl verflüssigte Kolloide als auch die „echten" Lösungen des physikalischen Chemikers.

Tabelle LXIX.

Neutrales Gelatine-Gel und Alkali.

Röhrchen Nr.	Konzentration der Mischung
1	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 8 ccm H_2O
2	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 0,1 ccm n/10 NaOH + 7,9 ccm H_2O
3	2 „ 10 „ „ + 0,2 „ „ „ + 7,8 „ „
4	2 „ 10 „ „ + 0,3 „ „ „ + 7,7 „ „
5	2 „ 10 „ „ + 0,4 „ „ „ + 7,6 „ „
6	2 „ 10 „ „ + 0,5 „ „ „ + 7,5 „ „
7	2 „ 10 „ „ + 1,0 „ „ „ + 7,0 „ „
8	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 6,5 „ „
9	2 „ 10 „ „ + 2,0 „ „ „ + 6,0 „ „
10	2 „ 10 „ „ + 2,5 „ „ „ + 5,5 „ „
11	2 „ 10 „ „ + 3,0 „ „ „ + 5,0 „ „

Der Inhalt der verschiedenen Röhrchen wurde am Wasserbade verflüssigt. Nach 24stündigem Stehen bei 25° C erwies sich die Gelatine in den Röhrchen 1—5 als fest; im Röhrchen 6 zitterte die Oberfläche beim Schütteln, im Röhrchen 7 war die Gelatine dickflüssig und in den übrigen vollkommen flüssig.

Tabelle LXX.

Neutrales Gelatine-Gel und Säure.

Röhrchen Nr.	Konzentration der Mischung
1	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 8 ccm H_2O
2	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 0,1 ccm n/10 HCl + 7,9 ccm H_2O
3	2 „ 10 „ „ + 0,2 „ „ „ + 7,8 „ „
4	2 „ 10 „ „ + 0,3 „ „ „ + 7,7 „ „
5	2 „ 10 „ „ + 0,4 „ „ „ + 7,6 „ „
6	2 „ 10 „ „ + 0,5 „ „ „ + 7,5 „ „
7	2 „ 10 „ „ + 1,0 „ „ „ + 7,0 „ „
8	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 6,5 „ „
9	2 „ 10 „ „ + 2,0 „ „ „ + 6,0 „ „
10	2 „ 10 „ „ + 2,5 „ „ „ + 5,5 „ „
11	2 „ 10 „ „ + 3,0 „ „ „ + 5,0 „ „

Nach 24stündigem Stehen war der Inhalt im Kontrollröhrchen 1 vollkommen fest. Die Gemische 2—6 waren wohl so fest, daß die Röhrchen umgestürzt werden konnten, zitterten aber bei Erschütterung; im Röhrchen 7 war die Gelatine dickflüssig und in den folgenden Röhrchen 8—11 vollkommen flüssig.

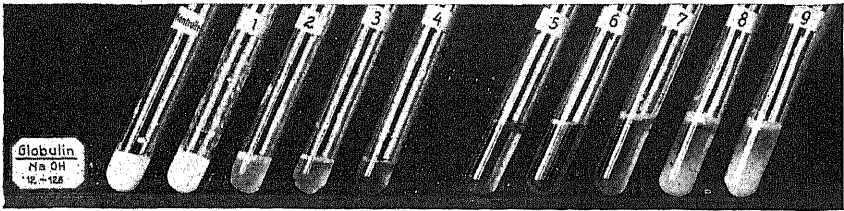



Fig. 101

Fig. 102

Fig. 103

Fig. 104

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

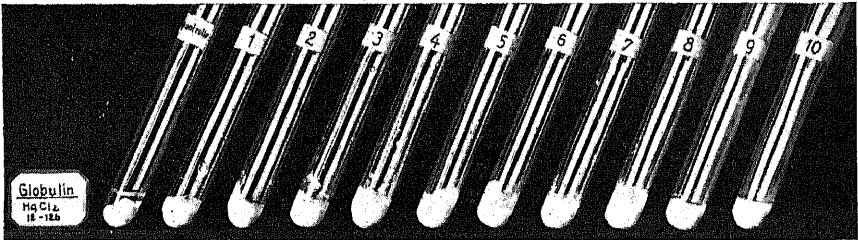
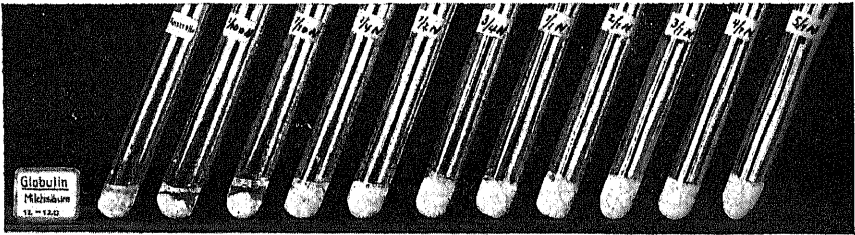
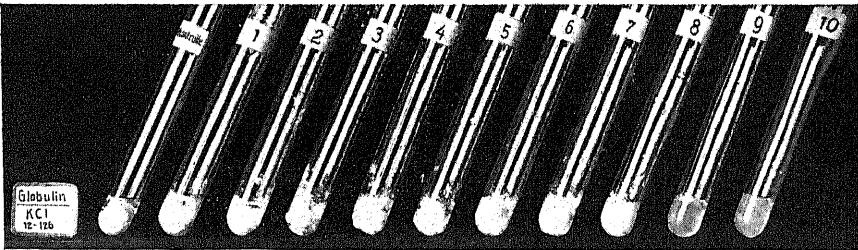
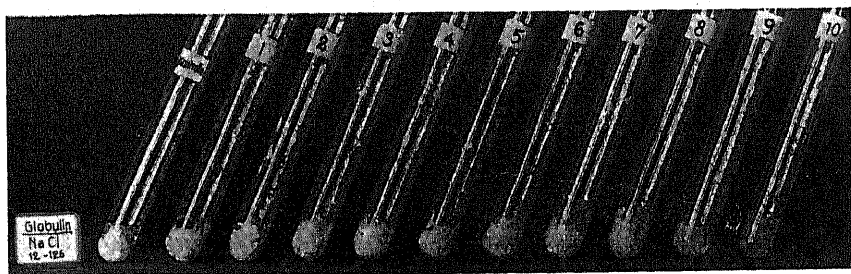
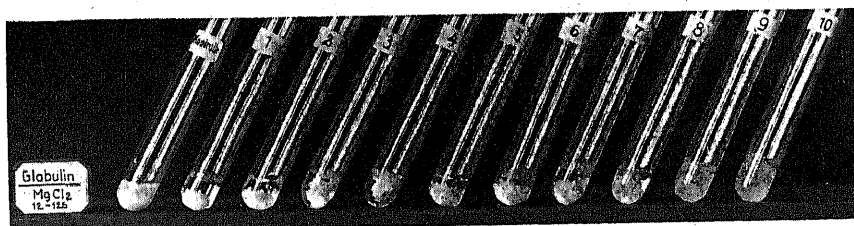



Fig. 105

Fig. 106

Fig. 107

Fig. 108

Fig. 109

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

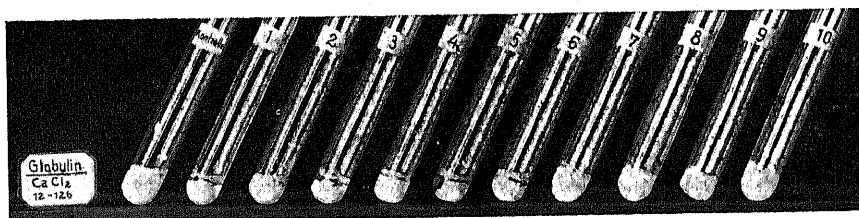
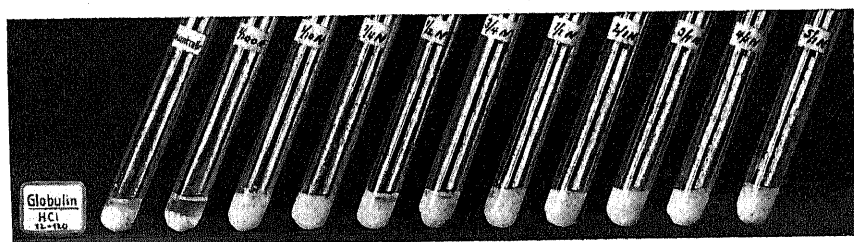
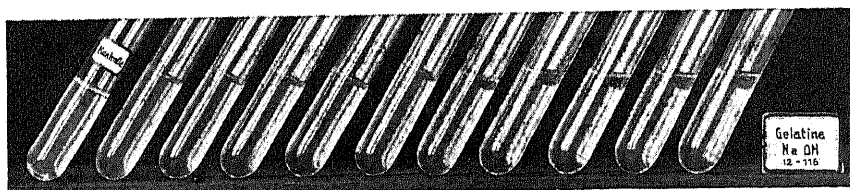



Tabelle LXXI. Natriumgelatinat und Salz.

Röhrchen Nr.	Konzentration der Mischung	
1	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 8 ccm H_2O	Nach 24 Stunden war Röhrchen 1 (reine Gelatine) fest, Röhrchen 2 (Gelatine + Alkali) flüssig. Die Na Cl enthaltenden Röhrchen waren alle fest, der größte versteifende Effekt lag bei 7.
2	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 1,5 ccm n/10 NaOH + 6,5 ccm H_2O	
3	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 1,5 ccm n/10 NaOH + 0,1 ccm m NaCl + 6,4 ccm H_2O	
4	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,2 „ „ „ + 6,3 „ „	
5	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,3 „ „ „ + 6,2 „ „	
6	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,4 „ „ „ + 6,1 „ „	
7	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,5 „ „ „ + 6,0 „ „	
8	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 1,0 „ „ „ + 5,5 „ „	
9	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 4,5 „ „	
10	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 3,0 „ „ „ + 3,5 „ „	
11	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 4,0 „ „ „ + 2,5 „ „	
12	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 5,0 „ „ „ + 1,5 „ „	

Tabelle LXXII. Gelatinechlorid und Salz.

Röhrchen Nr.	Konzentration der Mischung	
1	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 8 ccm H_2O	Nach 24 Stunden war Röhrchen 1 (reine Gelatine) fest, Röhrchen 2 (Gelatine + Säure) flüssig; in 3 zeigte sich schon deutlich die Wirkung des Na Cl die Mischung war sehr zähflüssig. Die Viskosität nahm bis 7 (optimale Wirkung) fortschreitend zu. 7 war fest, doch nicht so fest wie die reine Gelatine, 3—12 waren fest, doch weniger fest als 7.
2	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 1,5 ccm n/10 HCl + 6,5 ccm H_2O	
3	2 ccm 10 Proz. Gelatine + 1,5 ccm n/10 HCl + 0,1 ccm m NaCl + 6,4 ccm H_2O	
4	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,2 „ „ „ + 6,3 „ „	
5	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,3 „ „ „ + 6,2 „ „	
6	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,4 „ „ „ + 6,1 „ „	
7	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 0,5 „ „ „ + 6,0 „ „	
8	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 1,0 „ „ „ + 5,5 „ „	
9	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 2,0 „ „ „ + 4,5 „ „	
10	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 3,0 „ „ „ + 3,5 „ „	
11	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 4,0 „ „ „ + 2,5 „ „	
12	2 „ 10 „ „ + 1,5 „ „ „ + 5,0 „ „ „ + 1,5 „ „	

Die Figuren 48 und 49 (Teil I, S. 39) veranschaulichen dies schematisch; die Quellungserscheinungen verlaufen in der unter dem mit V bezeichneten Niveau gelegenen Region; die zur Verflüssigung oder Lösung führenden Aenderungen über dem Niveau F. Ein einziges aus vielen gleichartigen Versuchen herausgegriffenes Experiment möge das Gesagte illustrieren.

Tab. LXIX und Fig. 109 (Taf. 36) zeigt die Verflüssigung einer sonst festen Gelatine durch Alkali und Tab. LXX dasselbe für Säure.

Diese Ergebnisse erklären wir damit, daß die neutrale Gelatine durch die zugesetzte Lauge oder Säure in ein Alkaligelatinat bzw. in ein Gelatinechlorid umgewandelt wurde. Diese Verbindungen sind besser in Wasser löslich als die neutrale Gelatine und daher kommt die Verflüssigung des Systems.

Die Wirkungen von Neutralsalzen auf solche Alkali- und Säuregelatine (in Analogie zur Ausalzung der Seifen) sind aus den Tab. LXXI und LXXII ersichtlich. Die darin wiedergegebenen Versuche zeigen, daß der Zusatz eines Neutralsalzes in steigenden Konzentrationen zu einer verflüssigten Gelatine zunächst deren Viskosität bis auf ein Optimum erhöht (Gelatinierungspunkt) und dann wieder herabsetzt. Hier gilt dieselbe Erklärung wie im analogen Falle der Seifen. Das Salz wird hydratisiert und als Salzwasser in der hydratisierten Säure- oder Alkaligelatine emulgiert. Wird nun die Salzkonzentration über das Optimum erhöht, so wird das Salzwasser zur äußeren Phase und die Viskosität des Systems sinkt. Bei genügendem Salzzusatz scheidet die Gelatine (als Natriumgelatinat oder Gelatinechlorid und nicht als neutrale Gelatine) in praktisch wasserfreiem Zustand aus.

5. Ergänzende und kritische Bemerkungen.

1. Es ist wichtig nicht zu vergessen, daß die bisher angeführten Möglichkeiten von chemischen und kolloidchemischen Aenderungen bei Fettsäuren und Proteinen nur einen Bruchteil dessen vorstellen, was geschehen kann.

Wir sprechen bloß von der Verbindung von Fettsäuren mit Alkalien und von jener von Eiweißkörpern mit Alkalien, Säuren (oder deren Salze); erstere können aber auch sulfuriert, hydriert, oxydiert oder jodiert, letztere oxydiert, hydroxyliert werden, die Bindung der Säuren kann nicht nur an der NH_2-Gruppe sondern an anderen Stellen des Moleküls erfolgen. Jede dieser chemischen

Aenderungen hat die Entstehung eines Fettsäure- oder Eiweißderivats von einer anderen Löslichkeit für und in Wasser zur Folge; diese Aenderung zieht aber einen Wechsel der kolloidchemischen Eigenschaften (wie der Viskosität) des Systems, in welchen die chemische Aenderung stattfand, nach sich[1]).

Wir haben uns aus Gründen der Einfachheit nur mit den gröberen Phasenunterschieden bei der Vereinigung von neutralem Protein und Alkali oder Säure beschäftigt. Wie viel komplizierter in der Tat diese Systeme sind, wird am besten klar, wenn wir zurückgreifend auf Fig. 48 und 49 das System Stearinsäure/Alkali/Wasser betrachten und mit dem analogen System Protein/Alkali/Wasser vergleichen. Ist die Neutralisation nicht vollständig, so erhält man eine Emulsion von freier Fettsäure oder Proteinsäure in der erzeugten hydratisierten „Seife". Ist die Neutralisation aber vollständig, der Wassergehalt genügend niedrig, so erhält man bloß hydratisiertes Alkalistearat bzw. hydratisiertes Alkaliproteinat. Dies entspricht offenbar den untersten Regionen der beiden Diagramme. Je nach der Temperatur können sowohl feste (Fig. 49), wie flüssige Systeme (Fig. 48) erhalten werden. Ist genügend Wasser zugegen, bekommen wir bloß eine „echte" Lösung von Alkalistearat oder -proteinat in Wasser; wir befinden uns dann im obersten Bereich der Diagramme. In solchen Lösungen erfolgt jedoch hydrolytische Spaltung jener Verbindungen, so daß neben den gelösten Molekülen außer der „Seife" noch freie Fettsäure oder Proteinsäure und freies Alkali, sowie die ionischen Zerfallprodukte dieser Substanzen auftreten. Die Anwesenheit solcher Ionen in Protein-Wassersystemen wird gewöhnlich zur Erklärung ihrer kolloiden Eigenschaften herangezogen. In Wirklichkeit ist aber fast genau das Umgekehrte der Fall. Die ausgesprochensten kolloiden Seife- und Eiweiß/Wassersysteme, d. h. die konzentrierteren befinden sich im untersten Bereiche unseres Schemas und enthalten gar keine Ionen. Wenn solche auftreten, dann sind sie Nebenprodukte der Verdünnung und Hydrolyse. Sie treten auf, sobald echt gelöste Seife oder ebensolches Eiweiß innerhalb der hydratisierten Seifen oder Proteine erscheinen; das sind in unserem Schema all die verschiedenen über Z gelegenen Systeme. Die Ionen befinden sich jedoch nicht im hydratisierten Kolloid, sondern in jenen

[1]) Die erwähnten Derivate sind bereits teilweise in unserem Laboratorium untersucht worden und über die Ergebnisse wird bei späterer Gelegenheit berichtet werden.

Teilen des gemischten Systems, die gelöste, dissoziierte und hydrolysierte Seifen oder Proteine enthalten.

Um die unendliche Mannigfaltigkeit der Systeme zu illustrieren, die aus einem Gemisch einer Base mit einer Fettsäure oder einem Protein hervorgehen können, genügt folgende Aufzählung: Fett- oder Proteinsäure emulgiert in hydratisierter Seife oder hydratisiertem Proteinat und umgekehrt; Seifen(Protein-)-lösung in fester, hydratisierter Seife (Proteinat) und umgekehrt. Seifen(Eiweiß-)-lösung in flüssiger hydratisierter Seife und umgekehrt; Seifen„lösung" rein und frei von Ionen oder Seifenlösung mit freier Fettsäure, Lauge und allen dazugehörigen Ionen; all diese Systeme sind durch die Konzentration der verschiedenen sie zusammensetzenden Stoffe, durch den Wassergehalt und die Temperatur bestimmt. Jedes dieser Systeme kann beliebig aus Fettsäure und Alkali, oder aus „neutralem" Eiweiß und Alkali oder Säure hergestellt werden.

2. Der obige Erklärungsversuch der Kolloidchemie der Protein/Wassersysteme nimmt ebenso, wie im Falle der Seife/Wassersysteme keine anderen Vorstellungen zu Hilfe als die der gegenseitigen Löslichkeit und gegenseitigen Emulgierung oder Suspendierung. Was wird nun aus den chemischen, elektrischen Theorien, den Oberflächenspannungs- und Adsorptionstheorien usw. zur Erklärung der Stabilität in kolloiden Systemen, wie sie von vielen Autoren vorgeschlagen wurden? Nun, die Antwort darauf ist, wie wir glauben, sehr einfach. Die Ansichten dieser Autoren sind nicht immer falsch, aber sie leiden ganz allgemein an Einseitigkeit. Sie irren entweder, weil sie ungeeignet sind, mehr als nur e i n e n T e i l des Verhaltens aller kolloiden Systeme zu erklären oder weil die Erklärung nur für b e s t i m m t e Beispiele gilt. Wenn wir auf Fig. 48 und 49 Bezug nehmen, so sehen wir, daß alle jene Forscher, die in den kolloiden Systemen nichts anderes als Spezialfälle modifizierter echter Lösungen sehen wollen, die Erklärung aller Kolloiderscheinungen in den über E gelegenen Regionen suchen und daß sie oft versuchen dies bei Veränderungen zu tun, die mit dem bloßen Uebergang von einem Horizontalniveau zum nächsten zusammenhängen. Ein solcher Standpunkt ist zu beschränkt, da er von dem Verhalten aller unter V gelegenen Systeme keine Kenntnis nimmt. Jene Forscher, welche anderseits die Aenderung irgend eines Faktors für die Aenderungen in der Stabilität aller kolloiden Systeme verantwortlich machen, nehmen einen ähnlich beschränkten Standpunkt ein. Es ist schwierig, elektrische Vorstellungen zur Erklärung heranzuziehen, wenn es sich darum handelt, die

Stabilität von kolloiden Systemen zu erklären, die nur aus organischen Lösungsmitteln und Substanzen wie Fett oder Kautschuk bestehen. Stöchiometrische Beziehungen versagen, wenn stabile, kolloide Systeme aus Fett und hydratisierbaren Kohlehydraten in den mannigfachsten Mengenverhältnissen aufgebaut werden können (z. B. Baumwollsamenöl in hydratisiertem Gummi, Glykogen oder Dextrin). Oberflächenspannung kann keine Rolle spielen, wenn bei fortschreitender Aenderung der Oberflächenspannung zwischen zwei Substanzen, nur innerhalb eines Teiles des Bereiches oder ohne Rücksicht auf die Oberflächenspannungswerte das ganze Bereich hindurch Stabilisierung erzielt werden kann.

Doch mögen diese Bemerkungen nicht mißverstanden werden: sie verkleinern weder den Wert der tatsächlichen Beobachtungen jener Forscher an verschiedenen kolloiden Systemen, noch leugnen sie eine gewisse Bedeutung dieser Faktoren in gewissen Fällen. Das ganze Problem wird nur auf fundamentalere Fragen zurückverschoben: was ist die Natur der Lösung; welche aktiven Kräfte erzeugen und erhalten Emulsionen; was ist die Natur der Verfestigung mit oder ohne Lösungsmittel?

Wir behaupten nicht, diese Fragen zu beantworten. Was die Natur der Lösung anlangt, so möchten wir jedoch unserer immer fester werdenden Meinung Ausdruck geben, daß es sich dabei wohl viel öfters um eine Vereinigung in quantitativen Verhältnissen zwischen Gelöstem und Lösungsmittel unter Bildung neuer Verbindungen handelt, als gegenwärtig von den „Verdünnten Lösungs"-Chemikern angenommen wird und daß besonders in konzentrierten Lösungen dieser Faktor ausschlaggebend wird.

Die bei der Stabilisierung eines kolloiden Systems wirkenden Kräfte sind vielleicht teilweise oder gänzlich identisch mit jenen, welche eine „Lösung" ermöglichen und ihr ihre Eigenheit verleihen, oder welche die Stabilisierung eines Materials in einem zweiten gestatten um (je nach dem Aggregatzustand der Phasen) entweder eine Emulsion oder eine Suspension zu ergeben. Ebenso wie die Tatsachen der gegenseitigen Lösung nicht rein elektrisch verstanden, die Erscheinungen der Kohäsion, Adhäsion, Suspension, Stabilisierung usw. nicht ausschließlich auf Viskosität, Oberflächenspannung und dergleichen Kräfte zurückgeführt werden können, ebenso können rein chemische, rein elektrische oder reine Oberflächenspannungsbegriffe nicht allein das Verhalten jener Systeme „erklären".

6. Ueber Peptisation und Koagulation.

1. An der Hand der bisher gewonnenen Vorstellungen wollen wir nun gewisse, für verschiedene Eiweißkörper charakteristische Gruppenreaktionen betrachten und nachsehen, ob die Grundnatur dieser Gruppenreaktion nicht einfacher als bisher erfaßt werden kann. Wir haben dabei die „Peptisation“ und „Koagulation“ der Eiweißkörper und die kolloidchemisch gleichwertigen Veränderungen in der Physiologie und Pathologie des Protoplasmas (Verflüssigung, Koagulation, Nekrose) näher zu betrachten.

Der Ausdruck „Peptisation“ kann für unsere Zwecke als das Gegenteil von „Koagulation“ aufgefaßt werden. Letzterer Ausdruck wird für mindestens mehrere, verschiedene Typen von Veränderungen in Eiweiß/Wassersystemen angewendet. Gemeinsam ist in allen Fällen der Uebergang von gelöstem oder suspendiertem Eiweiß (oder Seife) in einem Zustand, in welchem es zusammenklumpt, sich ausscheidet oder niederschlägt. Nach Wolfgang Ostwald bestehen die Veränderungen in einer Abnahme des Dispersitätsgrades, mit anderen Worten, das Material geht aus einem feinen Zerteilungszustand in einen gröberen über. Hand in Hand damit geht eine Aenderung im Wasserbindungsvermögen, in den optischen Eigenschaften, in der Viskosität usw. Einige wollen den Begriff der „Koagulation“ nur auf irreversible Veränderungen einschränken. Ein Albumin wäre demnach durch Hitze oder Quecksilbersalze koagulabel (denn Erniedrigung der Temperatur oder Verdünnung des Quecksilbersalzes bringt das Albumin nicht mehr in Lösung); es wäre hingegen nicht koagulabel durch gesättigtes Magnesiumsulfat (denn Verdünnung bewirkt wieder Rückkehr zum alten Zustand). Letztere Veränderung wird häufig als Präzipitation, Fällung oder „Aussalzung“ des Albumins bezeichnet. Für uns ist es gleichgültig, wie diese Ausdrücke verwendet werden, denn die Kolloidchemie muß alle diese Aenderungen untersuchen. Uebrigens sind diese Unterscheidungen, wie man schon lange weiß, willkürlich; selbst die Hitzekoagulation ist nicht völlig irreversibel, wenn die hohe Temperatur nicht zu lange einwirkt und wir werden später noch sehen, daß ebenso wie bei den Seifen, die Schwermetallfällungen der Proteine gleichfalls wieder in „Lösung“ gebracht werden können. Welches Licht werfen nun die bisher an Seifen und seifenartigen Eiweißverbindungen gemachten Beobachtungen auf die Natur dieser koagulativen Veränderungen?

Um zu zeigen, wie die früher entwickelten Vorstellungen für ein besseres Verständnis der „Peptisation“ und „Koagulationserscheinungen“

bei Eiweißkörpern verwertet werden können, wollen wir Beispiele beschreiben, welche 1. die Peptisation und Koagulation, 2. die Hitzekoagulation und 3. die physiologische Koagulation veranschaulichen.

2. Die Peptisation wollen wir an dem Beispiel eines „wasserunlöslichen" Proteins, wie Kasein, zeigen, das der Einwirkung eines Leichtmetallhydroxydes unterworfen wird. Kasein löst sich ebenso wie irgend eine reine höhere Fettsäure (z. B. Palmitinsäure) nicht in Wasser, oder in der Sprache der Theorie der lyophilen Seifenkolloide ausgedrückt: Kasein und Palmitinsäure sind weder in Wasser löslich, noch sind sie Lösungsmittel für Wasser. Wird aber ein Alkali (wie Natriumhydroxyd) zugesetzt, so werden beide löslich. Bei der Fettsäure sagten wir schon seit langem, daß diese Aenderung mit der Umwandlung der Fettsäure in eine Seife zusammenfällt; beim Kasein (und ähnlichen Proteinen) pflegten wir aber gewöhnlich zu sagen, daß es „in alkalischen Lösungen löslich sei", daß es durch die „erforderliche Menge von OH-Ionen kolloid dispergiert wird" usw. Es trägt zur Vereinfachung bei und ist jedenfalls korrekter zu erkennen, daß in beiden Fällen das nämliche geschieht. Auch aus dem Kasein wird eine seifenartige Verbindung (nämlich Natriumkaseinat) gebildet, die nicht nur besser in Wasser löslich ist, sondern auch ein besseres Lösungsmittel für Wasser vorstellt als das „neutrale" Kasein. Ebenso wie man die Seifen am besten als wohldefinierte Verbindungen ansieht, welche ihre eigene Löslichkeit in Wasser und ein eigenes Lösungsvermögen für Wasser besitzen, so ist es auch am besten, die Metallproteinate als wohldefinierte Verbindungen mit eigener Löslichkeit in Wasser und eigenem Lösungsvermögen für Wasser aufzufassen.

Der Gedanke, daß sich Alkalien (oder Säuren) mit Eiweiß zur Bildung neuer Verbindungen vereinen, ist natürlich nicht mehr neu. Er wurde schon früher von S. Bugarsky und L. Liebermann[1]) ausgesprochen und seitdem durch die Arbeiten von W. B. Hardy[2]), Wo. Pauli[3]), E. Lacqueur und O. Sackur[4]), L. L. van Slyke[5]),

[1]) S. Bugarsky und L. Liebermann, Pflüger's Arch. **72**, 51 (1898).

[2]) W. B. Hardy, Journ. Physiol. **33**, 251 (1905).

[3]) Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper (Dresden 1920), 69, daselbst auch Angabe der früheren Untersuchungen.

[4]) E. Lacqueur und O. Sackur, Hofmeister's Beitr. **3**, 196 (1902).

[5]) L. L. van Slyke und Mitarbeiter, Amer. Chem. Journ. **33**, 461 (1905); ebenda **38**, 393 (1907).

A. W. Bosworth[1]), T. B. Robertson[2]) usw. bestätigt und weiter ausgebaut.

Der Fehler in den Arbeiten dieser Autoren besteht unseres Erachtens aber darin, daß diese mit der Entwicklung ihrer chemischen Ansichten über dieses Protein/Elektrolyt/Wasser-System, immer der mehr oder minder deutlich ausgesprochenen Meinung sind, daß mit der Feststellung der reinen Chemie dieser Systeme das Verständnis der kolloidchemischen Eigenschaften dieser Systeme sich notwendig von selbst ergeben muß.

Diese Ansicht ist, wie wir glauben, grundsätzlich falsch. Obwohl Vereinigung in stöchiometrischen Verhältnissen, qualitative und quantitative Aenderungen der elektrischen Ladung, die Gesetze der verdünnten Lösungen usw. sicherlich Faktoren sind, die in kolloiden Systemen eine Rolle spielen und in der Tat auch teilweise ihr Verhalten bestimmen können, so ist doch ihre quantitative Bewertung in keinem Falle geeignet, ihren kolloiden Zustand zu „erklären". Die kolloiden Eigenschaften eines Kasein/Natriumhydroxyd/Wassersystems (wobei wir von einem Alkali- oder Kaseinüberschuß vorderhand absehen wollen) sind jene des Natriumkaseinat/Wassersystems; diese hängen aber nur vom Wassergehalt des Systems ab und variieren von dem Extrem einer gelatinösen Lösung des Wasser im Kaseinat auf der einen Seite bis zu jenem einer echten Lösung des Natriumkaseinats in Wasser auf der anderen Seite.

Die besondere Bedeutung der elektrischen, ionischen und Viskositätseigenschaften eines solchen Systems sei hier gleich hervorgehoben. Bei Gegenwart einer genügend kleinen Wassermenge ist ein chemisch neutrales Natriumkaseinat nicht nur eine feste Gallerte, sondern auch (wie der untere Teil der Proberöhre in Fig. 110 [Tafel 37] zeigt) neutral gegen Phenolphthalein. Obgleich diese Beobachtung gewöhnlich in der Sprache der strengen physikalischen Chemie als Beweis dafür angesehen wird, daß in solch „hochkonzentrierten Lösungen" (ebenso wie in hochkonzentrierten Seifen) keine genügende Hydrolyse und elektrolytische Dissoziation erfolgen kann, um einen OH-Ionenüber-

---

[1]) A. W. Bosworth und L. L. van Slyke, Journ. Biol. Chem. **14**, 203 (1913); ebenda **19**, 67 (1914); Bosworth, ebenda **20**, 91 (1915).

[2]) T. B. Robertson, Journ. Biol. Chem. **2**, 317, 337 (1907); ebenda **5**, 493 (1909); ebenda **8**, 287 (1910); Physical Chemistry of the Proteins (New York 1918), 85, daselbst ältere Literatur.

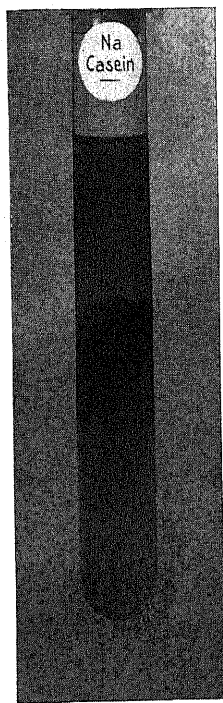



Fig. 110

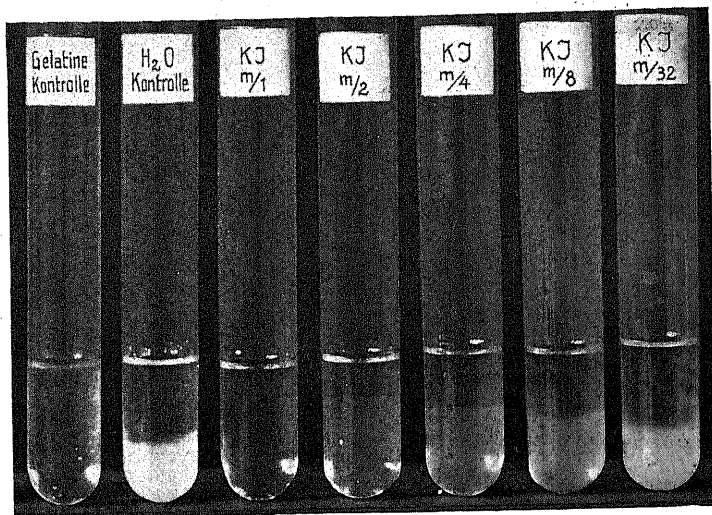



Fig. 113

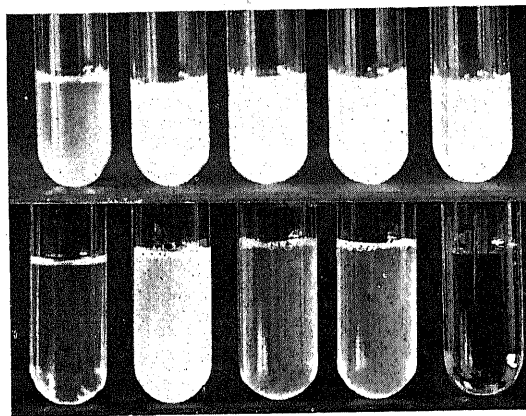



Fig. 111

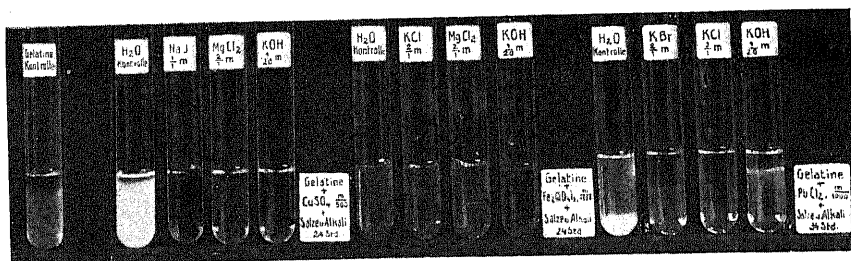



Fig. 112

schuß zu ergeben, halten wir es für richtiger und vernünftiger dies als Beweis dafür anzusehen, daß das System Wasser-gelöst-in-Na-Kaseinat etwas anderes ist als eine Lösung von Na-Kaseinat in Wasser. Für ein solches System muß entweder angenommen werden, daß die Indikatormethoden bei ihm nicht angewendet werden können, oder daß es, falls diese anwendbar sind, keine Ionen enthält. Wir heben diesen Punkt nochmals hervor, weil unserer Meinung nach die Körpergewebe, einschließlich Blut und Lymphe, derartige Lösungen von Wasser in Protein (Protoplasma) vorstellen und ähnlich einem konzentrierten Natriumkaseinat/Wassersystem elektrisch neutral sind; daß ferner die Indikatormethoden bei ihnen nur mit größter Reserve verwendet werden können und daß es ein fundamentaler Irrtum ist zu erwarten, daß die Gesetze der gewöhnlichen verdünnten Lösungen bei ihnen gültig wären.

Selbst geringe Verdünnung des mit Phenolphthalein versetzten konzentrierten Na-Kaseinat/Wassersystems bewirkt eine rötliche Färbung, auch wenn das System noch ganz fest bleibt. Was sich dabei rötlich färbt ist die Phase verdünnte-Natriumkaseinlösung-in Wasser, die in der unveränderten (festeren) Lösung von Wasser in Na-Kaseinat zerteilt ist.

Weitere Verdünnung erhöht die Menge dieser Phase und daher nimmt die Rotfärbung an Intensität zu (Fig. 110). Bei genügendem Wasserzusatz wird das System flüssig, da es nun aus einer Zerteilung von hydratisierten Na-Kaseinatteilchen innerhalb einer „echten“ Lösung von Natriumkaseinat, der nunmehrigen äußeren oder umhüllenden Phase, besteht.

Bei sehr starker Verdünnung wird das System tiefrot (oberste Schichten der Röhre in Fig. 110), da es nun bloß aus einer verdünnten Lösung von Na-Kaseinat in Wasser besteht, die gleichzeitig weitgehend hydrolysiert ist.

Ebenso wie sich die Löslichkeit und das Hydratationsvermögen irgend eines fettsauren Salzes ändert, wenn wir das Alkalimetall durch ein Erdalkali oder Schwermetall ersetzen, ebenso geschieht dies im analogen Fall beim Kasein. Die bei der Verdrängung eines Metalls durch ein anderes zu beobachtenden Systemänderungen tragen sehr viel zur Erklärung der als „Peptisation“, „Fällung“ oder „Koagulation“ beschriebenen Erscheinungen der Eiweißkolloide bei.

Wenn wir z. B. Kaliumhydroxyd zu einem Natriumkaseinat/Wassersystem zusetzen, so wird dieses „peptisiert“ und wird flüssiger, während der Zusatz von Magnesium-, Kalzium- oder Eisensalzen

Fällung oder Koagulation bewirkt. Wir ziehen es vor zu sagen, daß im ersten Falle besser wasserlösliche Substanzen (Kaliumkaseinat) gebildet wurden, weshalb sich die Eigenschaften des Systems in der Richtung jener einer weniger viskösen echten Lösung ändern; im zweiten Falle entstehen schlechter lösliche Substanzen von geringerem Hydratationsvermögen, daher erfolgt ihre Ausscheidung aus dem Dispersionsmittel.

Eine Ueberführung aus dem durch geringe Hydratation und Löslichkeit charakterisierten Fällungszustand in den Zustand höherer Hydratation und Lösung wird bei den Seifen leicht durch Anwendung von Alkalimetallen, schwieriger mit Erdalkalimetallen erreicht; sie ist im allgemeinen unmöglich mit Schwermetallen. Ebenso beobachten wir bei analogen Versuchen an Proteinen zunehmende Schwierigkeiten in der Auflösung, wenn wir von den Alkalien zu den Erdalkalien und schließlich zu den Schwermetallen übergehen. Die Schwermetallsalze werden daher gewöhnlich als „Eiweißkoagulationsmittel" bezeichnet, während die Erdalkalisalze eine zweideutige Mittelstellung einnehmen. Die Leichtmetallsalze sind hingegen bloße „Fällungsmittel". Diese Tatsachen sind, wie bereits hervorgehoben[1]), nicht nur für das Verständnis gewisser Koagulationserscheinungen von Bedeutung, sondern sie schließen gleichzeitig die Prinzipien ein, die angewendet werden müssen, wenn solche Koagulationen im Gefolge von Schwermetallvergiftungen in der lebenden Substanz auftreten.

3. Es ist nun notwendig, die Wirkungen der Temperatur auf Eiweißkörper in Verbindung mit der Frage der Hitzekoagulation zu erörtern, um nachzusehen, ob diese Erscheinungsreihe ein Analogon in der Kolloidchemie der Seifen findet.

Bei einigen Proteinen (wie Gelatine) können die Wirkungen der Temperatur bei Anwesenheit von Leichtmetallbasen mit der Feststellung erledigt werden, daß Temperaturerhöhung das System bloß in der Richtung einer echten Lösung in Wasser verschiebt. Diese Eiweißkörper sind, wie man sich gewöhnlich ausdrückt, bei höheren Temperaturen „besser löslich" und nicht „hitzekoagulabel". Dasselbe gilt natürlich auch für die „Löslichkeit" der niederen Fettsäuren bei Anwesenheit von Wasser und Natrium- oder Kaliumhydroxyd. Werden aber die gleichen Eiweißkörper bei Gegenwart von Magnesium oder Kalzium untersucht, so wird ihr Verhalten zweideutig und bei An-

[1]) M. H. Fischer und M. O. Hooker, Science **43**, 469 (1918). Vgl. auch S. 167.

wesenheit von Schwermetallen sind alle Eiweißkörper bei allen Temperaturen koagulabel. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, daß viele Magnesium- und Kalziumproteinate (ähnlich den Mg- und Ca-Seifen) bei höheren Temperaturen nur wenig „löslicher" sind als bei niederen, während alle Schwermetallproteinate, ebenso wie alle Schwermetallseifen, bei allen Temperaturen geringe Hydratation und geringe Löslichkeit aufweisen.

Das typische Beispiel einer Hitzekoagulation (oder Hitzedenaturation) ist jedoch bei gewissen Proteinen wie Albuminen und Globulinen zu beobachten. Hier begünstigt eine Temperaturerhöhung, selbst in Gegenwart von Leichtmetallen, nicht die Hydratation und „Lösung" des Proteins, sondern bewirkt das gerade Gegenteil. Wo finden wir in der Kolloidchemie der Seifen eine analoge Erscheinung? In der Gruppe der aus reinen Seifen und wenig Wasser bestehenden Systeme treffen wir nichts dergleichen an, wohl aber im Verhalten jener Systeme, in welchen durch Hydrolyse oder sonstige Einflüsse die Ausscheidung unlöslicher freier Fettsäure begünstigt wird. Aber auch im Falle der „hitzekoagulablen" Eiweißkörper handelt es sich nicht um die Koagulation der Kalium-, Natriumproteinate usw. infolge Temperaturerhöhung, sondern um die der freien (Protein)-Säure, die durch Hydrolyse gebildet wurde. Die Faktoren, welche eine derartige Hitzekoagulation fördern, sind gleichzeitig solche, die eine Erhöhung der Hydrolyse oder eine Verschiebung des Systems in der Richtung einer höheren Konzentration von freier Säure bewirken. Die Hitze selbst wirkt in dieser Hinsicht, der ganze Prozeß wird aber durch Verdünnung des Systems mit Wasser und Zusatz kleiner Säuremengen begünstigt. Hitzekoagulierte Eiweiß/Wassersysteme werden als die charakteristischsten Vertreter der irreversiblen Koagulationen angesehen. Sie sind jedoch reversibel, wie es die Quellung und Lösung solcher „denaturierter" Eiweißkörper nach Behandlung mit den Hydroxyden der Leichtmetalle beweist. Die gleichen Erscheinungen sind bei Seifen zu beobachten, Bei Verdünnung und Erhitzen der Leichtmetallseifen, namentlich jener der höheren Fettsäuren, erleiden diese eine weitgehende Hydrolyse, die durch einfache Temperaturerniedrigung nicht rückgängig gemacht werden kann. Behandelt man aber die befreite Fettsäure mit konzentrierteren Alkalien, so erfolgt langsam die Umwandlung in eine „quellbare und lösliche Fettsäure".

In einer sorgfältig durchgeführten Untersuchung dieser Frage wurde von Krafft[1]) folgender Versuch unternommen: er kochte ein Gramm Seife (Na-Palmitat) mit zunehmenden Mengen (200—900 ccm) von Wasser. Ebenso wie gewisse Eiweißlösungen wurden diese Seifenmischungen beim Kochen milchig trübe. Nach Abkühlung setzte sich ein glänzender Niederschlag ab, der bei der Analyse einen geringeren Gehalt an Natrium und einen höheren an Fettsäure aufwies als die reine Seife und diese Differenz nahm zu, wenn die Wassermenge in welcher man die Seife kochte, vergrößert wurde. Die ursprüngliche Seife enthielt 8,27 Proz. Na. Der nach Abkühlung erhaltene Niederschlag enthielt, wenn mit 200 ccm Wasser gekocht wurde, 7,01 Proz.; bei 450 ccm 6,32 Proz.; bei 900 ccm 4,20 Proz. Na. Krafft erklärte seine Befunde damit, daß eine Spaltung der Seife in Natriumhydroxyd und „Säureseife" (Natriumbipalmitat) erfolgt wäre. Dieser Gedanke ist vielfach von anderen Forschern angenommen worden, ist aber nach unserer Meinung nur teilweise richtig. Sicherlich wird mit zunehmender Verdünnung und Temperaturerhöhung eine zunehmende Menge freien Alkalis gebildet, da für die hydrolytische Spaltung der Seife in Alkali und Fettsäure bessere Bedingungen gegeben sind. Aber die sich abscheidende Masse ist sicherlich kein echtes Bipalmitat, denn chemische Gründe allein machen es schwer, einer einbasischen Säure „saure" Salze zuzuschreiben. Die abgeschiedene Masse ist keine chemische Verbindung, sondern einfache freie Fettsäure, die mechanisch mit immer kleineren Mengen neutraler Seife verunreinigt ist.

Das für Natriumpalmitat Gesagte gilt ebenso für Natriumstearat und die höheren Glieder der Essigsäurereihe, wie auch für Natriumoleat. Die Hydrolyse geht aber, wenn wir die Essigsäurereihe nach abwärts verfolgen, immer mehr zurück und ist für das Natriumkaprat und die noch tiefer stehenden Seifen sehr klein; beim Eiweiß würden wir sagen, es ist nicht mehr „hitzekoagulabel". Die Analogie zu dem Verhalten dieser Seifen können wir in einigen basischen Derivaten gewisser Globuline finden.

4. Wir wollen schließlich noch einige biologische Koagulationen streifen und ihre Natur vom kolloidchemischen Standpunkte schärfer definieren und als Beispiel die typischen Koagulationen des Blutes, der Milch und des Muskelpreßsaftes ins Auge fassen. In all diesen Fällen geht ein Eiweißkörper (Fibrinogen, Kaseinogen, Myosinogen)

---

[1]) Krafft, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 1747 (1894).

aus dem gelösten Zustand in ein „unlösliches“ Gerinnsel über (Fibrin, Kasein, Myosin). Die Brücke zwischen diesen Extremen bildet das Stadium, in welchem das ursprünglich flüssige „Plasma“ zu einer Gallerte erstarrt, die sich allmählich zusammenzieht und ein Serum abpreßt. Der übrigbleibende Klumpen schwimmt als verhältnismäßig wasserarme Masse in diesem Serum. Wir wollen auf die chemischen Bedingungen, die für das Zustandekommen einer solchen Gerinnung nötig sind, nicht näher eingehen. Alle Autoren scheinen darin übereinzustimmen, daß es sich bei der Bildung des Gerinnsels um die Wirkung einer Substanz X (Fibrinferment, Rennin, Muskelferment) auf eine zweite (Fibrinogen, Kaseinogen, Myosinogen) handelt und daß die Anwesenheit von Salzen der Erdalkali- oder Schwermetalle (Kalzium, Eisen) die Gerinnung außerordentlich fördern. Die bei dieser Umwandlung des Fibrinogens in Fibrin erfolgenden physikalischen Aenderungen werden aber damit nicht „erklärt“, auch wenn bewiesen (oder widerlegt) werden würde, daß das Fibrin eine echte chemische Verbindung zwischen Kalzium und Fibrinogen ist.

Es hat den Anschein, als ob diese ganze Reihe von physikalischen Aenderungen mit der einfachen Aussalzung der Seifen[1]) übereinstimmt, und was immer die schließlich sich ergebenden chemischen Grundlagen der Gerinnung sein mögen, die physikalische Umwandlung des Systems muß von der gleichen allgemeinen Natur sein, wie jene beim Aussalzen einer Seife. Es wird daher notwendig sein, sich das Seifensystem (siehe Fig. 74 auf S. 82 Teil I) nochmals anzusehen, um die analogen Aenderungen beim „Gerinnen“ der Eiweißsysteme klar zu erfassen.

Das flüssige „Plasma“ des Blutes, der Milch, des Muskelsaftes ist einem flüssigen, kolloiden System vom Typus Natriumoleat/Wasser analog. Die Substanz X (Fibrinferment, Rennin, Muskelferment), die die Gerinnung bewirkt, mag mit irgendeinem Faktor, der die Abscheidung einer zweiten Phase aus dem hydratisierten Natriumoleat bewirkt, analogisiert werden. Sie muß daher entweder eine Substanz sein, welche sich ähnlich wie Natriumchlorid mit Wasser verbindet und so das Natriumoleat seines Wasser beraubt oder eine, die wie eine schwache Säure auf das Oleat wirkt und eine neue Substanz (freie Fettsäure) erzeugt, die im unveränderten hydratisierten Na-Oleat

---

[1]) Teil I, S. 80.

emulgiert bleibt. In beiden Fällen muß die Reibung des ganzen Systems steigen, wie es sich in den ersten Stadien der Aussalzung einer Seife oder bei der Emulgierung irgend eines Fettes oder fettähnlichen Körpers (Fettsäure) in einer hydratisierten Seife oder einem hydratisierten Protein zeigt. Bei weiterem Zusatz von Salz oder Fett ändert sich der Emulsionstypus in den Typus Seife-in-Oel, wobei die Viskosität sinkt, „Serum" austritt, in dem die Seife oder Fettsäure als Klumpen schwimmt. Ist die Seife oder Fettsäure bei der Gerinnungstemperatur kristallinisch, so kann sie natürlich auch auskristallisieren. Es ist daher von Interesse, daß bei der Blutgerinnung das Gerinnsel ausgesprochen kristallin ist[1]).

Wir können nicht sagen, welchem der beiden Typen von Koagulationsmitteln das Fibrinferment (bzw. Rennin oder Muskelferment) zuzuordnen ist, neigen aber zur Ansicht, daß es wie eine schwache Säure wirkt und wahrscheinlich eine Spaltung des ursprünglichen Fibrinogens bewirkt (die Wirkung daher nicht der Salzwirkung analog ist). Die „Fermentnatur" der verschiedenen Gerinnungsmittel ist in den letzten Jahren in Zweifel gezogen worden, da diese nicht nur hitzebeständig sind, sondern bei der Gerinnung auch quantitativ verschwinden. Es ist aber auch nicht notwendig, daß diese Spaltung durch ein echtes Ferment bewirkt wird. Das Auftreten irgendeiner wie eine schwache Säure wirkenden Substanz im Reaktionsgemisch müßte ebenso gut wirken, denn der Zusatz einer beschränkten Menge einer solchen bewirkt nicht nur eine Verfestigung eines hydratisierten Seife/Wassersystems, sondern auch eine ähnliche Veränderung irgendeines hydratisierten Kalium-, Natrium- oder sonstigen basischen Proteinsystems, wie das Beispiel der „saueren" Milch lehrt.

Wie ist nun der gerinnungsfördernde Einfluß von Kalzium- und Eisensalzen oder sonstiger Salze der schwereren Metalle zu verstehen? Hier ist es notwendig festzustellen, welcher Teil des Koagulationsvorganges gefördert wird. Gewöhnlich äußert sich jener Einfluß in dem früheren Auftreten eines Gerinnsels oder in einer festeren Beschaffenheit desselben. Offenbar muß die Gegenwart schwererer Metalle die Bildung von Fettsäure- oder Proteinderivaten begünstigen, welche ein geringes Hydratationsvermögen besitzen.

---

[1]) W. H. Howell, Amer. Journ. Physiol. **35,** 143 (1914); Stübel, Pflüger's Arch. **156,** 361 (1914).

II. Ueber die Theorie der Vergiftung durch Ammonium- und Schwermetallverbindungen.

1. Allgemeine Bemerkungen.

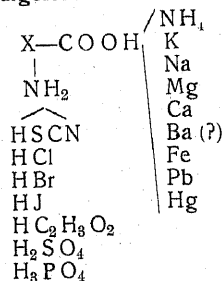
Die Grundlage der lebenden Substanz bildet eine polymerisierte Amino(fett)säure, welche normalerweise mit verschiedenen Basen (wie Kalium, Natrium, Magnesium und Kalzium) und verschiedenen Säureradikalen (wie Chlorid, Bromid, Bikarbonat, Sulfat und Phosphat) in Verbindung steht; das Ganze bildet eine Einheit[1]), die imstande ist, eine gewisse Wassermenge aufzusaugen oder zu „lösen“. Mit anderen Worten, das Wasser ist in einer Base-Protein-Säureverbindung gelöst. Selbst Blut und Lymphe haben diese kolloidchemische Konstitution. Die Körpersekrete stellen den entgegengesetzten Systemtypus vor, — so sind Harn und Schweiß im Wesen „Lösungen“ von protoplasmatischem Material in Wasser.

Es ist nun von Interesse zu untersuchen, welche Aenderungen diese hydratisierten protoplasmatischen Massen (Blut und Gewebe) erleiden, wenn andere als die normalen Basen oder Säuren eingeführt werden, oder das Mengenverhältnis der Konstituenten von der Norm abweicht. Die richtige Antwort darauf steht in inniger Beziehung mit unseren Grundtheorien über das physiologische und pathologische Verhalten der Zelle und über pharmakologische Wirkungen.

Es ist bemerkenswert, daß Natrium und Chlorid unter den angeführten Konstituenten, die in das Zellprotoplasma eingeführt werden können, die am wenigsten giftigen sind. Aus diesem Grunde ist Natriumchlorid die Hauptkomponente aller „physiologischen“ Salz-

---

[1]) Schematisch kann die Anordnung der Basen und Säuren in dieser Einheit etwa folgendermaßen dargestellt werden:

X—COOH — NH_4, K, Na, Mg, Ca, Ba (?), Fe, Pb, Hg
|
NH_2 — HSCN, HCl, HBr, HJ, $HC_2H_3O_2$, H_2SO_4, H_3PO_4

lösungen[1]). Natrium und Chlorid sind nicht nur (unter den sog. anorganischen „Salzen") in überwiegender Menge vorhanden, sondern sie geben auch mit Proteinen kolloide Systeme, deren physikalisches Verhalten sich am meisten jenem der lebenden Substanz nähert. Wie wir in der Liste der verzeichneten Basen und Säuren auf- oder abwärts gehen, so treffen wir auf Proteinderivate, die entweder in Wasser stärker hydratisiert und besser löslich oder aber schlechter hydratisiert und löslich sind als normales Protoplasma oder umgekehrt. Dieser Umstand ist, wie wir glauben, ausschlaggebend für die physiologische, pathologische und pharmakologische Wirkung jener Substanzen, falls sie in größeren als normalen Mengen in die lebende Substanz eingeführt werden. Wird z. B. Kalium in größeren als normalen Mengen eingeführt, so übt es eine „Giftwirkung" aus, deren kolloidchemischen Symptome sich in einer erhöhten Quellung und Fluidität des ausgegriffenen Protoplasmas äußern. Ammonium wirkt ähnlich, woraus sich erklärt, warum Kalium- und Ammoniumsalze therapeutische Anwendung finden, um die schleimigen Sekretionen bei katarrhalischen Affekten flüssiger zu machen.

---

[1]) In Verbindung mit einer Analyse der physiologischen und pathologischen Probleme vom kolloidchemischen Standpunkt, muß auch etwas über die Natur solcher „physiologischen" Salzlösungen gesagt werden. Reines Wasser ist giftig, weil in Berührung mit diesem das Protoplasma hydrolysiert. Infolgedessen fällt freies Protein aus, weil die Salze in das destillierte Wasser diffundieren. Anwesenheit irgend eines Salzes im Wasser vermindert eine solche Hydrolyse. Das Salz muß jedoch von solcher Beschaffenheit und Konzentration sein, daß es nicht ins Protoplasma diffundiert und das normale Gleichgewicht stört, das zwischen den verschiedenen sauren und basischen Konstituenten besteht. Daher der alle anderen Salze überragende Wert der NaCl-Lösung, NaCl allein aber gestattet eine Verdrängung solcher Konstituenten, wie K, Ca, H_2CO_3 usw. Aus diesem Grund ist die kleine Mengen dieser Bestandteile enthaltende Ringerlösung einer einfachen Salzlösung überlegen. Lösungen von Zucker (selbst in gleicher osmotischer Konzentration) verhindern die Hydrolyse nicht und sind daher nur wenig besser als destilliertes Wasser. Eine richtige physiologische Salzlösung muß eine solche Zusammensetzung haben, daß sie mit dem System wässerige Lösung - in - Protoplasma im Gleichgewicht ist. Das Protoplasma wird dann weder Wasser aufnehmen noch abgeben, die beiden Systeme sind dann isotonisch. Die Konzentration der einzelnen Salze in der Lösung wird wahrscheinlich (und es ist dies auch nicht nötig) nicht gleich der Konzentration derselben Elemente in der Protoplasmamasse sein. Daher der allgemeine Befund, daß „isotonische" Lösungen selten (wahrscheinlich nie!) isosmotisch sind.

Einführung von Magnesium oder Kalzium ins Protoplasma führt anderseits zu einem „Austrocknen" der Protoplasmamassen. Während kleine Mengen dieser Elemente für die Erhaltung des Normalzustandes im Protoplasma notwendig sind, zeigen größere eine ausgesprochene Giftwirkung. Diese Giftwirkung, die von einer entsprechenden Dehydratation der Gewebe begleitet wird, steigt ganz enorm an, wenn Salze von Eisen, Silber, Quecksilber oder Blei verwendet werden; daher werden diese für medizinische Zwecke nur in sehr kleinen Mengen appliziert, damit die physiologischen Grenzen ihrer Wirkung nicht überschritten werden.

Unsere früheren Betrachtungen führen uns ohne weiteres zu dem Schluß, daß die Giftigkeit der Schwermetallsalze darauf beruht, daß sie mit dem Protoplasma Verbindungen bilden, die bedeutend weniger hydratisiert sind als das normale Protoplasma. In der Pathologie und Medizin werden diese Schwermetallprotoplasmaverbindungen als irreversible Aenderungen betrachtet, weshalb das assoziierte Protoplasma nekrotisch wird und abstirbt. Die bloße Tatsache aber, daß sich an Schwermetallvergiftungen erkrankte Individuen mitunter rasch erholen, weist darauf hin, daß diese Schlußfolgerung den Tatsachen vorauseilt und das kolloidchemische Verhalten der analogen Schwermetallseifen lehrt uns, daß sie in Leichtmetallseifen umgewandelt werden können. Wir wollen nun zeigen, daß auch die Schwermetallproteinate mit ihrem geringen Hydratationsvermögen in die stärker hydratisierten Leichtmetallproteinate umgewandelt werden können und daß mit Bildung der letzteren auch eine kolloidchemische Annäherung an den physiologischen Zustand des Protoplasmas wieder erfolgt. Ehe wir eine darauf sich gründende Theorie der Vergiftung und Entgiftung geben, seien einige Versuche von Robert A. Kehoe[1]) mitgeteilt:

2. Versuche über die Umwandlung von Schwermetallproteinaten in Leichtmetallproteinate.

Eine abgemessene Menge (5 ccm) einer viskösen Gelatine (2 g in 100 ccm Wasser) wird mit dem gleichen Volum von destilliertem Wasser oder einer $\frac{m}{500}$ Silbernitratlösung verrührt. Das Aussehen von 5 Röhrchen nach 48 Stunden zeigt die obere Reihe in Fig. 111 (Taf. 37). Das Röhrchen links enthält die Wasserkontrolle, die übrigen die Gelatine-

[1]) R. A. Kehoe, Journ. Lab. and Clin. Med. 5, 443 (1920).

silbernitratmischung. Nun wurden zum ersten und zweiten Röhrchen je 5 ccm Wasser, zum dritten 5 ccm $\frac{m}{3}$ Natriumsulfat, zum vierten 5 ccm $\frac{m}{3}$ Magnesiumsulfat- und zum letzten 5 ccm $\frac{m}{10}$ Kaliumhydroxyd zugesetzt. Die untere Reihe der Fig. 111 (Taf. 37) zeigt die Wirkung dieser Behandlung nach 36 Stunden. Die beiden ersten Röhren sind anscheinend unverändert, in den übrigen ist ein deutlicher Rückgang der Koagulationswirkung des Silbers festzustellen, beim KOH ist der Rückgang ein vollständiger.

Fig. 112 (Taf. 37) zeigt die gleiche Wirkung dieser und anderer Leichtmetallsalze nach Zusatz zu zweiprozentigen Gelatinelösungen, welche durch Mischung mit den gleichen Volumina einer $\frac{m}{500}$ Kupfersulfat-, $\frac{m}{1500}$ Eisensulfat- und $\frac{m}{1000}$ Bleichloridlösung koaguliert wurden. Nach 48 stündiger Einwirkung dieser Koagulationsmittel wurden die lösenden Salze zugesetzt (je 5 ccm m NaJ, 2 m $MgCl_2$, $\frac{m}{20}$ KOH, 2 m KCl, 2 m $MgCl_2$, $\frac{m}{20}$ KOH, 2 m KBr, 2 m KCl, $\frac{m}{20}$ KOH) und die Röhrchen nach 48 Stunden photographiert. Das äußerste Röhrchen links enthält die klare Gelatinekontrolle. Das erste Röhrchen jeder Gruppe zeigt die unveränderte Schwermetallkontrolle. Die übrigen Röhrchen jeder Gruppe zeigen, daß in allen Fällen eine komplette Wiederlösung des ursprünglichen Schwermetallsalzkoagulums erfolgt ist.

Die Wichtigkeit eines genügenden Zusatzes des Leichtmetallsalzes für die Wiederlösung zeigt Fig. 113 (Taf. 37) für die Quecksilberfällung. Abgesehen von der reinen Gelatinekontrolle enthielten alle Röhren 5 ccm zweiprozentige Gelatine, welche mit 5 ccm $\frac{m}{1000}$ Merkurichlorid versetzt worden war. 24 Stunden später wurden zur Gelatinekontrolle und einer Quecksilbergelatinekontrolle je 5 ccm Wasser zugesetzt; die übrigen wurden mit je 5 ccm Kaliumjodid von den Konzentrationen $\frac{m}{1}$, $\frac{m}{2}$, $\frac{m}{4}$, $\frac{m}{8}$ und $\frac{m}{32}$ versetzt. An den 24 Stunden später aufgenommenen Photographien zeigt sich, daß nur bei $\frac{m}{1}$ KJ vollkommene, bei geringerer Konzentration aber nur unvollständige Wiederlösung erzielt wurde.

Da man denken könnte, daß diese an „toten" Eiweißkörpern gemachten Beobachtungen auf lebende Gewebe nicht anwendbar wären, seien folgende Beobachtungen von R. A. Kehoe[1]) angeführt. Die enzymatischen Reaktionen sind wohl kaum wie andere für die lebende Substanz charakteristisch. Kehoe findet, daß die stärkespaltende Tätigkeit des Speichels durch Zusatz von verschiedenen Schwermetallen „getötet" werden kann. Ein solcher wochenlang „vergiftet" gewesener Speichel spaltet wieder Dextrose, wenn ihm irgend ein Leichtmetallsalz zugesetzt wird. Obwohl alle Leichtmetalle in dieser Art wirken, kann doch ein Ueberschuß eines solchen, wie etwa Kalium, die Reaktion wieder töten. Anscheinend hat ein Enzym (das ja allem Anschein nach ein Eiweißkörper ist) nur bei einem mittleren Dispersions- und Hydratationsgrade und nicht etwa bei einem besonders hohen in Verbindung mit einer außerordendlichen Löslichkeit in Wasser, das Optimum seiner stärkespaltenden Wirkung[2]).

3. Ueber die Natur und Behandlung der Schwermetallvergiftung.

1. Die gegenwärtigen Versuche die Schwermetallvergiftungen zu behandeln zielen meistens darauf ab, irgend ein „Antidot" zu entdecken, welches das giftige Agens aus der Lösung wirft und in unlösliche Form überführt. Viele Tatsachen der Chemie, Pharmakologie und Therapie weisen jedoch darauf hin, daß eine solche Vorstellung von der Wirkung der Gegenmittel unrichtig ist. Wenn z. B. bei der Verwendung von Kalium- oder Natriumjodid im Falle einer Quecksilber- oder Bleivergiftung nicht eine ganz bestimmte Konzentration angewendet wird, so entstehen keine unlöslichen Quecksilber- oder Bleisalze, sondern es entstehen gut lösliche Produkte. Und doch ist an der wohltätigen Wirkung der Jodidtherapie in Fällen verschiedener Schwermetallvergiftungen auch dann nicht zu zweifeln, wenn derartige Konzentrationsbedingungen gänzlich außer Acht gelassen werden. In den Versuchen von Kehoe wurde die Konzentration der Restau-

---

[1]) Robert A. Kehoe, Persönliche Mitteilung (1921).

[2]) Dieser Gedanke, daß die optimale enzymatische Wirksamkeit mit einem bestimmten Dispersionsgrad des Enzyms zusammenhängt und zu welchem Kehoe ganz selbständig gelangte, wurde auf Grund anderer kolloidchemischer Befunde zuerst von A. Fodor ausgesprochen (Fermentforschung 4, 191, 209, 1920). Fodor fand, daß die enzymatische Tätigkeit (Verdauung von Polypeptiden) und das ultramikroskopische Bild eines aus Hefe erhaltenen Phosphorproteins durch die Wirkung von viel Säure zerstört wurde, durch Neutralisation und KCl-Zusatz aber wieder hergestellt werden konnte.

rierung bewirkenden Salze so gewählt, daß keine Schwermetallfällungen zustande kamen und doch wurde der Normalzustand des ursprünglich koagulierten Proteins unzweifelhaft annähernd wiederhergestellt.

Die Schwermetallsalze wirken eben nicht darum giftig auf das Protoplasma, weil sie gelöst sind, sondern weil sie sich mit den Proteinbestandteilen der Zelle zu unlöslichen Proteinaten von geringer Hydratation verbinden. Antidote beseitigen die Vergiftung der Zellen nicht, weil sie die Schwermetallsalze fällen, sondern weil sie das Schwermetall aus seiner Proteinverbindung verdrängen und sich selbst mit dem befreiten Protein vereinigen. Das mit dem Zellprotoplasma in unlöslicher Form vereinigt gewesene Schwermetall wird auf diese Weise löslich und kann aus dem Körper herausgewaschen werden.

2. Diese Betrachtungen geben vielleicht praktische Winke für die Behandlung aller Schwermetallvergiftungen. Es ist klar, daß wenn die Schwermetallproteinate unter dem Einfluß von Leichtmetallsalzen in Leichtmetallproteinate (deren physikalischer Zustand mehr dem der normalen Zelleiweißkörper entspricht) übergeführt werden, die Forderung sich ergibt, bei Schwermetallvergiftungen den Patienten große Dosen von Alkalien zu verabreichen. Aus einem anderen Grunde wurde die Verwendung von Alkalien bei Arsen-, Quecksilber- oder Bleivergiftungen (oder auch bei der therapeutischen Anwendung dieser Schwermetalle) schon vor einigen Jahren empfohlen und durchgeführt[1]). Wie F. Hoppe-Seyler und seine Schüler T. Araki, T. Irasawa und H. Zillesen zeigten, behindern die Schwermetalle die normalen Oxydationsvorgänge der Zelle, wodurch in den betroffenen Zellen eine abnorme Bildung und Speicherung von Säuren bewirkt wird. Der erhöhte Säuregehalt hat eine vermehrte Wasserabsorption (Oedem) zur Folge, welche, wenn sie Organe wie Gehirn, Rückenmark oder Niere betrifft, verhängnisvoll werden kann. Parallel mit dieser pharmakologischen Wirkung der Schwermetalle und der Quellung gewisser Proteine geht die andere kolloidchemische Wirkung, die in der Bildung wenig hydratisierter Verbindungen (wie metallischer Globulinate) besteht. Die Kombination von Quellung gewisser Proteine mit der Dehydratation anderer gibt jenes pathologische Bild, das die Pathologen als „trübe Schwellung"

[1]) M. H. Fischer, Oedema, 123, 133 (New York 1910); Nephritis 52, 125, 173, 186 (New York 1912); Oedema and Nephritis, 3. Aufl. (New York 1921), 727, 789; daselbst auch die ältere Literatur.

bezeichnen. Um einerseits die gebildeten Säuren zu neutralisieren und so die Quellung zu vermindern, anderseits gleichzeitig die dehydratisierten Proteine wieder zu lösen, um so die „Trübung" zu klären, sind große Dosen von Alkali notwendig (wie Bikarbonate, Karbonate und Hydroxyde von Natrium, Kalium und Magnesium oder allgemeiner irgend welche leichteren Basen in Verbindung mit zu Karbonaten oxydierbaren, organischen Säuren). Diese Substanzen für sich oder besser noch in Mischung müssen in genügenden Mengen Tag und Nacht hindurch verabreicht werden, um andauernd eine neutrale ja sogar schwach alkalische Reaktion im Harn aufrecht zu erhalten. Um die gelösten freigemachten Schwermetalle auszuschwemmen muß Wasser gegeben werden. Jedoch ist zu beachten, daß Wasser allein, namentlich in Berührung mit den zu Oedem neigenden Zellen, deren Quellung und Lösung begünstigt. Um solch verhängnisvollen Wirkungen zu begegnen, muß die Aufnahme der alkalischen Salze und des Wassers (gleichgültig ob diese per os, rektal oder intravenös geschieht) so geleitet werden, daß die affizierten Zellen immer von einer hypertonischen Lösung umspült sind[1]). Wie sehr solche Methoden geeignet sind um einen größeren Bruchteil von Vergifteten zu heilen als bisher, kann aus meinen eigenen Untersuchungen[2]), sowie den unabhängig von mir ausgeführten von W. de B. Mac Nider und H. B. Weiss ersehen werden[3]).

4. Schlußbemerkungen.

In den folgenden abschließenden Abschnitten wollen wir versuchen, in einer etwas dogmatischen Form die Ergebnisse der hier dargelegten und einiger etwas älteren Untersuchungen[4]) übersichtlich zu ordnen, welche alle den gemeinsamen Zweck verfolgten, eine kolloidchemische Analyse des Protoplasmas zu geben und so genau als möglich die Natur der verschiedenen in der lebenden Substanz unter physiologischen Verhältnissen zu beobachtenden Veränderungen zu erklären.

1. Fünf Körpergruppen finden sich im Protoplasma vor, von denen drei unerläßlich sind — Eiweiß, Kohlehydrate, Fette, Salze

---

[1]) Ueber die Details einer solchen Behandlung vgl. M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 3. Aufl. (New York 1921), 667, 678, 783.

[2]) ibid. 727, 789.

[3]) William de B. Mac Nider, Journ. exp. Med. **23**, 171 (1916); ibid. **26**, 1 (1917); ibid. **28**, 50, 517 (1918); Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **14**, 140 (1917); H. B. Weiss, Journ. Amer. Med. Ass. **68**, 1618, (1917); ibid. **71**, 1045 (1918).

[4]) M. H. Fischer and M. O. Hooker, Fats and Fatty Degeneration (New York 1917); M. H. Fischer, Oedema and Nephritis, 3. Aufl. (New York 1921).

und Wasser. Während das Leben bei Abwesenheit von Fett und Kohlehydraten weiter bestehen vermag, hört es auf, sobald eine der drei übrigen Substanzen fehlt. Welche Beziehung besteht nun zwischen diesen? Gewöhnlich glaubt man, daß diese Stoffe sich in verdünnter Lösung in den Zellen befinden, die man sich als Säckchen vorstellt, die mit einer Salzlösung gefüllt sind, welche die Proteine gelöst oder suspendiert enthalten. Und doch hat normales Protoplasma, selbst wenn es sehr reich an Salzen ist, keinen salzigen Geschmack und gibt auch keinen merklichen Anteil des Salzgehaltes an die Regen- oder Tautropfen[1]), oder an das destillierte Wasser ab, in welchen es gebadet wird. Die Salze sind also offenbar nicht in verdünnter Lösung vorhanden, sondern an das Eiweiß gebunden. Biologische Gründe drängen also zu demselben Schluß, zu welchem uns das analoge Verhalten einfacher kolloider Systeme (Eiweiß) und jenem der lebenden Substanz bestehenden Analogien geführt haben. Die sogenannten „Salze" und das Wasser im Protoplasma sind (von theoretischen Mengen abgesehen) nicht „frei". Die Salze sind an die Eiweißkörper gebunden und diese Verbindung ist nicht in Wasser gelöst, sondern umgekehrt das Wasser ist in ihr gelöst. Die lebende Substanz ist im Wesen eine Einheit, ein hydratisierter Base-Protein-Säurekomplex, in welchem die Ionisation und die Anwesenheit von freiem Wasser praktisch Null ist, die Gesetze verdünnter Lösungen also ungültig sind[2]). Sie unterscheiden sich von einer echten, verdünnten Lösung ebenso sehr wie etwa eine Lösung von Wasser in Phenol von jener von Phenol in Wasser.

Die früher mitgeteilten Versuche zeigen auch, wie die kolloidchemische Natur dieser hydratisierten Eiweißkolloide, welche die physiologische Grundlage des Lebens bilden, sowohl von innen als von außen her geändert werden und so zu physiologischen oder, wenn stärker ausgebildet, zu pathologischen Aeußerungen Anlaß geben kann. Durch vorübergehend oder länger einwirkende

[1]) Vgl. John Uri Lloyd, Eclectic Med. Journ. **75**, 616 (1915).

[2]) Das von den „Salzen" Gesagte (welche beim Austrocknen des Protoplasma oder bei der Einwirkung von Wasser und analytischer Reagentien offenbar „gemacht" werden) gilt auch für viele andere Komponenten, die man als präexistierend und gelöst im Protoplasma annimmt. Die Alkaloide existieren gewiß nicht als solche im normalen Protoplasma. Sie werden erzeugt durch die Methoden, die zu ihrer Isolierung verwandt werden, wie dies John Uri Lloyd so oft behauptet hat.

Faktoren, milder oder drastischer Natur wird der chemische Charakter des Protoplasmas geändert und je nach den Hydratations- und Löslichkeitseigenschaften der neuen Verbindungen erfährt der physikalische Zustand der lebendigen Substanz auch eine Veränderung.

Die einfacheren der so hervorgebrachten Veränderungen sind jene, die zu Oedemen oder abnormen Wasserverlust führen. Die protoplasmatischen Massen, die im Normalzustand soviel Wasser absorbiert haben, als sie aufzunehmen vermögen, besitzen, wie die Physiologen sagen, einen normalen Wassergehalt oder einen normalen Turgor. Nehmen die Zellen über diesen Normalbetrag Wasser auf, so werden sie „ödematös". Die Botaniker sprechen dann von einem abnorm hohen Turgor der Zellen, oder, wenn dieser die Zerstörung der Zelle zur Folge hat, von einer „Plasmoptyse". Alle Umstände, welche unter physiologischen oder pathologischen Bedingungen eine derartige Aenderung der kolloiden Zellmassen veranlassen, können als eine „Ursache" von Oedem oder erhöhtem Turgor bezeichnet werden.

Aus diesem Grunde ist die abnorme Anhäufung von Säuren oder Alkalien in einer Zelle eine Ursache von Oedem, denn die „normalen" Zellalbumine werden in Albuminate von höherem Hydratationsvermögen verwandelt. Aber Amine, Pyridin und Harnstoff erhöhen das Hydratationsvermögen der Proteine (wenn auch auf anderem Wege) und können daher, nach Maßgabe ihrer Aktivität, gleichfalls als „Ursache" für Oedem gelten. Auch die Substitution eines basischen oder sauren Radikals im normalen Protoplasma durch ein anderes kann Oedem verursachen; so sind Ammonium- und Kaliumproteinate stärker hydratisiert als ein Natrium- oder Magnesiumproteinat, Proteinchlorid quillt stärker als Sulfat. Derartige Wirkungen erklären die „giftigen" und schwellenden Wirkungen reiner Kalium- oder Chloridlösungen auf normale Zellen, indem letztere an Stelle des Natriums und Kalziums, oder Sulfats oder Phosphats usw. treten.

Anderseits muß alles, was das Wasserbindungsvermögen der Protoplasmakolloide vermindert, als Ursache des „abnormen Wasserverlustes", der Zellschrumpfung oder der Plasmolyse der Botaniker, angesehen werden. Man hat sich vielfach bemüht, die Schwellungen und Schrumpfungen mit den Gesetzen des osmotischen Drucks in Beziehung zu bringen. Daß alle diese Bemühungen fehlgeschlagen sind, ist nach dem oben Gesagten keine Ueberraschung mehr, denn die Gesetze, welche das Wasserbindungsvermögen der Zellen beherrschen,

sind die nämlichen Gesetze, welche das Wasserbindungsvermögen ihrer normalen Eiweißkolloide, sowie deren (bei Einwirkung verschiedener Salze neu entstehenden) kolloiden Derivate beherrschen. Da diese Derivate ein gänzlich verschiedenes Wasserbindungsvermögen haben, selbst wenn die Salze in gleicher Konzentration angewendet werden, so müssen die Schwellungs- oder Schrumpfungswirkungen verschiedener Salze, trotz gleicher osmotischer Konzentrationen, verschieden ausfallen.

Wie wir vorhin verschiedene Elemente als Ursache des Oedems aufzählten, so können wir in ähnlicher Weise andere als Ursachen der Plasmolyse bezeichnen. In genügender Konzentration wirken alle Salze in dieser Weise, aber in der Art zu wirken lassen sich wenigstens zwei Typen unterscheiden. Die Salzmoleküle können Wasser binden und dieses den hydratisierten protoplasmatischen Massen entziehen (Schrumpfung durch „Entziehung des Lösungsmittels" [F. Hofmeister[1])]; oder aber die Salzradikale können im Protoplasma an Stelle anderer treten. Auf diese Weise entstehen Blei-, Quecksilber- und ähnliche Proteinate, welche verglichen mit den normaleren Kalium-, Natrium- und Magnesiumproteinaten kaum Wasser absorbieren.

2. Mit diesen Aenderungen im Wasserbindungsvermögen sind die kolloidchemischen Variationen, welche die chemischen Veränderungen in den Fundamenten der lebenden Zelle begleiten, noch nicht erschöpft. Auch die Löslichkeit in Wasser ändert sich. Jene Protoplasmaderivate, die ein größeres Quellungsvermögen besitzen, haben auch eine größere Neigung in Lösung zu gehen. Die Faktoren, welche Oedeme bewirken, verursachen auch das Auftreten von Protein („Albumin") in den umgebenden Medien. Die gequollene, nephritische Niere gibt Albumin an den Harn ab (Albuminurie); das ödematöse Gehirn oder Rückenmark erhöht den Eiweißgehalt in der Spinalflüssigkeit usw.

3. In Verbindung mit diesen Aenderungen im Sinne einer erhöhten oder verminderten Quellung und Lösung, ist noch ein dritter Typus von Veränderungen zu betrachten, der immer dann in Frage kommt, wenn ein Salz in ziemlich hoher Konzentration dem Protoplasma zugesetzt wird und dabei praktisch keine Möglichkeiten für eine chemische Reaktion zwischen Salz und Protoplasma bestehen. Die diesbezüglichen Aenderungen sind an normalen (relativ trockenen)

---

[1]) F. Hofmeister, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **25**, 6 (1888).

Zellen kaum zu beobachten, sie werden aber sehr deutlich, wenn die Zelle ödematös (praktisch flüssig) ist. Wenn ein chemisch nicht aktives Salz in relativ hohen Konzentrationen auf Protoplasma wirkt, so bewirkt es eine konzentrische Schrumpfung der normalen Zelle (Fig. 114 A); in einem flüssigeren Protoplama aber verbinden sich die Salzteilchen innerhalb der protoplasmatischen Massen mit dem Wasser. In beiden Fällen erfolgt eine Dehydratation der (Eiweiß-)Kolloide der Zelle, jedoch ist eine Volumsänderung (im Sinn einer Abnahme) im zweiten Fall nicht zu beobachten.

Diese Dinge sind von Wichtigkeit für die Grundsätze, welche uns bei der Behandlung des Oedems leiten müssen. Alle Salze, ein-

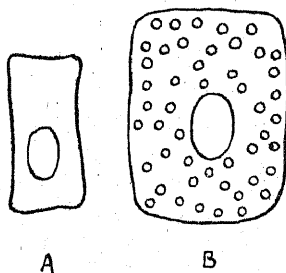



Fig. 114

schließlich des Natriumchlorids, vermindern das Hydratationsvermögen eines Proteins in Anwesenheit einer Säure und aus diesem Grunde sollten sie bei ödematösen Individuen in möglichst hoher Konzentration angewendet werden. Es ist von vielen Klinikern behauptet worden, daß die Verabreichung von Salzen (besonders von Kochsalz) Oedeme nicht vermindert, sondern im Gegenteil vergrößert, wenngleich viele Beobachtungen, die dies zu beweisen versuchen, sehr ernsthaft bezweifelt werden müssen. Die in diesem Buche mitgeteilten Beobachtungen zeigen, wie derartige gelegentliche Befunde zu erklären sind.

Wenn der in Fig. 114 B angedeutete Zustand erreicht ist, so ist zunächst zu bedenken, daß jedes Salzwassertröpfchen in einer hydratisierten Kolloidmembran eingeschlossen ist. Diese sind nun aber osmotische Systeme, denn die sog. semipermeabeln Membranen der physikalischen Chemiker, welche (wie allgemein angenommen wird) wohl den Durchtritt von Wasser, aber nicht jenen gelöster Sub-

stanzen gestatten, sind auch nichts anderes als kolloide Membranen. Keine von ihnen ist für gelöste Substanz wirklich undurchlässig, nur erfolgt der Durchgang sehr langsam. Die von innen her dehydratisierten ödematösen Zellen können daher bei Zutritt von Wasser noch weiter quellen, da sie sich in eine Reihe winziger osmotischer Systeme verwandelt haben, nämlich in Tröpfchen von konzentrierter Salzlösung, die von semipermeabeln Wänden aus hydratisiertem Kolloid umschlossen sind. Diese Bemerkungen mögen nicht mißverstanden werden. Die normale Zelle ist kein solches System und die Bedeutung osmotischer Kräfte in ihr ist praktisch gleich Null. Aus ihren Beobachtungen an Oedemen zogen die Kliniker den falschen Schluß, daß bei der Behandlung Salz vorzuenthalten sei. Nötig ist aber Salz zu geben und Wasser vorzuenthalten.

4. Wir kehren nun zurück zur allgemeinen Frage nach den Möglichkeiten für die Entwicklung osmotischer Eigenschaften der Zelle unter normalen und pathologischen Bedingungen.

Wenn immer die hydratisierte Eiweißmasse unter dem Einfluße physiologischer oder pathologischer Faktoren usw. eine Verschiebung in der Richtung erhöhter Hydratation und Löslichkeit erfährt, so erfährt sie auch eine Verschiebung in der Richtung einer Erhöhung des osmotischen Druckes, der elektrischen Leitfähigkeit nnd der Fluidität, während bei Veränderungen in der Richtung verminderter Hydratation und Löslichkeit die entgegengesetzte Reihe von Aenderungen erfolgt. Die einfache Natur dieser Aenderungen ist wohl zu beachten, denn in ihnen liegt der Schlüssel zur „Erklärung“ der biologischen Ausdrücke, welche heute den Fortschritt der Physiologie und Pathologie hemmen.

Wenn beobachtet wird, daß das kolloidchemische Spiel zwischen Eiweißkolloiden, Wasser und verschiedenen sog. „Elektrolyten“ sowohl qualitativ wie quantitativ von denselben Gesetzen beherrscht wird, welche verschiedene physiologische Funktionen beherrschen (wie die Wasserabsorption, Muskelkontraktion, Nervenleitung, Tastsinn, Verdauung, enzymatische Reaktionen usw.), so folgt daraus, daß diese physiologischen Reaktionen im wesentlichen in derartigen Veränderungen des Proteinanteils des Protoplasmas zu erblicken sind. Desgleichen erhalten wir, wenn wir sehen, daß die Gesetze, welche verschiedene pathologische Veränderungen beherrschen, auch das kolloidchemische Verhalten der Proteine leiten, eine Antwort auf die Frage nach der Natur dieser Veränderungen, sowie gleichzeitig den Grund-

sätzen, nach welcher wir uns bei der therapeutisehen Behandlung zu richten haben. „Gereiztes" oder verletztes Protoplasma reagiert gegen diese Eingriffe mit einem „Aktionsstrom" oder einer „Beschädigungsreaktion". Physiologisch ist bekannt, daß gereiztes oder beschädigtes Protoplasma saurer wird, daß zwischen den normalen und verletzten Teilen eine elektrische Potentialdifferenz besteht und daß es einen erhöhten osmotischen Druck zeigt, pathologisch beobachten wir eine Quellung des beschädigten Protoplasmas, mitunter eine „trübe" Schwellung oder „albuminöse" Degeneration, an die sich bei stärkerer Beschädigung „fettige Degeneration" und schließlich der Tod des betroffenen Teils („Nekrose") anschließen kann.

Unsere Vorstellungen können dazu dienen, uns den Zusammenhang dieser physiologischen, anatomischen und pathologischen Erscheinungen klar zu machen. Die Säureproduktion in einem Teile, sei sie durch die Protoplasmatätigkeit oder die Beschädigung hervorgerufen, muß notwendiger Weise eine elektrische Aenderung bewirken, sowie eine chemische, bei der das Hydratationsvermögen der Proteine des betroffenen Protoplasmas zunimmt, so daß es bei Wasseranwesenheit zur Quellung kommt. Eine derartige Quellung werden jedoch nur die Proteine vom Albumintypus zeigen. Die Globuline hingegen (die als Na-, Mg-, oder Ca-Globulinate ein hohes Hydratationsvermögen besitzen) werden durch die Säure ihrer Base beraubt und die wenig hydratisierte „freie Globulinsäure" droht auszufallen. Die Kombination beider Vorgänge ergibt Ausfällung in gequollenem Protein, somit das anatomische Bild der „trüben Schwellung". Die gequollenen Proteine sind aber besser wasserlöslich. Das betroffene Protoplasma (ausgenommen die Globulinfraktion) wird daher nicht nur die Neigung zeigen sich mit dem Umgebungsmedium zu mischen, sondern das ganze System, das eine Lösung von Wasser in kolloidem Material vorstellt, wird sich in der Richtung einer echten Lösung von Kolloiden (Protoplasma) in Wasser verschieben. Wenn dies geschieht, so beobachtet man eine Verflüssigung des Protoplasmas, eine Abnahme der Viskosität, eine Zunahme der Diffusibilität und (falls eine Diffusion durch kolloide Begrenzungswände verhindert wird) Aeußerungen eines erhöhten osmotischen Druckes. Diese Aenderungen vermindern stetig die Menge von hydrophilen Kolloiden in der Volumseinheit des Protoplasmas und bewirken das Auftreten von immer mehr „freiem" Wasser. Unter solchen Umständen fließt aber das im Protoplasma fein verteilt gewesene Fett zu immer größeren Tröpfchen zusammen, wir erhalten das anatomische Bild der „fettigen Degeneration".

Wir haben uns noch nicht die Frage vorgelegt, ob eine Umkehrung der Bedingungen, welche die beschriebene Veränderungsreihe (mit entsprechenden Funktionsstörungen) hervorrufen, eine Umkehr der Veränderungen selbst bewirken können. Ist eine solche Umkehr möglich, so ist der Zustand des Protoplasmas „heilbar", wenn nicht, so stirbt es ab, man sagt es wird nekrotisch.

5. Von den tausend Seiten irgendeines pathologischen Handbuches sind wohl meist kaum ein Dutzend dem Oedem, der trüben Schwellung und der fettigen Degeneration gewidmet; und so mag es dem Leser vielleicht scheinen, als ob in diesem Buche und einigen früheren doch zu viel davon die Rede wäre. Wenn dies einer Rechtfertigung bedarf, so liegt sie darin, daß alle reversibeln und daher heilbaren Funktionsstörungen und krankhaften Veränderungen innerhalb den Grenzen dieser einfachen Vorstellungen liegen. Einmal abgestorbene Zellen können durch andere ersetzt werden, aber dies kann der Arzt nicht vollbringen. Seine Aufgabe ist es, die Zelle in ihrem physiologischen Zustand zu erhalten, die Natur des pathologischen zu verstehen und seine Kenntnis davon nicht nur in der Hoffnung, sondern mit bewußtem Vertrauen auf sein Vermögen zu verwerten, um die Natur in ihrer Anstrengung, die beschädigte Zelle in den Normalzustand zu bringen, zu unterstützen.

In der Erreichung dieses Zieles haben uns unsere Bemühungen nicht weit gebracht. Der Versuch, es auf morphologischen Wege zu erreichen, endet in Bildern, jener auf rein chemischem Wege in Formeln. Vielleicht ist auch der hier eingeschlagene kolloidchemische Weg dazu nicht tauglich, wenn dies aber der Fall ist, liegt die Schuld an der schlechten Anwendung und nicht an der Untauglichkeit der Kolloidchemie für diese Aufgabe.

IV. Teil.

Anhang.

I. Physikalisch-chemische Konstanten verschiedener Fettsäuren[1]).

1. Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$. Säuren der Essigsäurereihe[2]).

Säure	Formel	Mol.-Gew.	Spezif. Gew.	Löslichkeit in 100 ccm Wasser	Löslichkeit in 100 ccm Alkohol	Löslichkeit in 100 ccm Aether	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Kristallform und Farbe
Ameisensäure	$H.CO_2H$	46,02	1,2448 $\frac{0}{4}$	∞	∞		8,6°	100,8°	
Essigsäure . .	$CH_3.CO_2H$	60,03	1,0515 ^{15}	∞	∞	∞	16,7°	118,1°	
Propionsäure .	$CH_3.CH_2CO_2H$	74,05	0,9937 ^{20}	∞	∞	∞	—22,0°	140,7°	
Buttersäure . .	$CH_3.(CH_2)_2CO_2H$	88,06	0,9599 $\frac{19}{4}$	∞	∞	∞	— 7,9°	162,3°	
Valeriansäure.	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	102,08	0,9415 ^{20}	3,7^{16}	∞	∞	—58,5°	186,4°	farblose Flüssigkeit
Kapronsäure .	$CH_3.(CH_2)_4CO_2H$	116,10	0,9289 ^{20}	wenig lösl.	löslich	löslich	— 5,2°	205,0°	ölige Flüssigkeit
Heptylsäure .	$CH_3.(CH_2)_5.CO_2H$	114	. . .	„ „	„	„			„ „
Kaprylsäure . .	$CH_3.(CH_2)_6CO_2H$	144,13	0,9100 $\frac{20}{4}$	0,25^{100}	∞	∞	16,5°	237,5°	Blättchen
Pelargonsäure	$CH_3(CH_2)_7CO_2H$	158,15	0,9100 $\frac{14}{4}$	s. w. lösl.	löslich	löslich	12,5°	251°—254°	„
Kaprinsäure . .	$CH_3.(CH_2)_8CO_2H$	172,16	0,8858 $\frac{40}{4}$	s. w. lösl.	„	„	31,5°	268,4°	Nadeln
Laurinsäure . .	$C_{11}H_{23}.CO_2H$	200,20	0,8642 $\frac{60}{4}$	unlöslich	„	„	43,6°	225$^{0\,100}$ [3])	Nadeln (in Alkohol)
Myristinsäure	$C_{13}H_{27}CO_2H$	228,22	0,8622 ^{54}	„	„	„	53,8°	250,5$^{0\,100}$	Blättchen
Palmitinsäure	$C_{15}H_{31}CO_2H$[4])	256,26	0,8465 $\frac{76}{4}$	„	1,13	„	62,62°	278,5$^{0\,100}$ [4])	„
Margarinsäure	$C_{16}H_{33}CO_2H$	270,27	. . .	„	wenig lösl.	sehr lösl.	59,9°	227$^{0\,100}$	Kristalle
Stearinsäure .	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	284,30	0,8428 $\frac{80}{4}$	„	0,1139 95 Proz.	löslich	69,32°	291,0$^{0\,100}$	Blättchen
Arachidinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	312,32		„	wenig lösl.	„	77,0°		„
Beheninsäure .	$C_{22}H_{44}O_2$	340,33		„	0,102^{17}	1,92^{16}	84,0°		Nadeln
Hyaeninsäure	$CH_3(CH_2)_{23}CO_2H$	382,40		„	wenig lösl.	löslich	77°—78°		Kristalle
Cerotinsäure .	$C_{26}H_{52}O_2$	396,42	0,8359 $\frac{79}{4}$	„	sehr lösl.	20,3^{35} [5])	82,5°	zersetzt sich	mikroskop. Nad. (in Alkoh.)
Melissinsäure	$C_{29}H_{59}CO_2H$	452,48		„	s. w. lösl.	s. w. lösl.	91,0°		seidige Schuppen.

[1]) Die Daten entstammen, wenn nicht anders angegeben, Van Nostrand's Chemical Annual, hg. v. J. C. Olsen (New York 1915).

[2]) Es ist eine interessante Tatsache, daß die Laurinsäure und alle in natürlichen Fettstoffen vorkommenden höheren Glieder der Essigsäurereihe eine gerade Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen. Die höheren Säuren mit einer ungeraden Kohlenstoffanzahl sind zwar bekannt, aber kommen in der Natur nicht vor.

[3]) Dieser Siedepunkt wurde bei 100 mm Druck beobachtet.

[4]) Werte aus Richter's Organische Chemie, 10. Aufl. (Bonn 1903), I., 387.

[5]) Sehr löslich in Azeton, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

2. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$. Säuren der Akryl- oder Oleinreihe.

Säure	Formel	Mol.-Gew.	Spezif. Gew.	Löslichkeit in 100 ccm Wasser	Alkohol	Aether	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Kristallform und Farbe
Tiglinsäure . .	$CH_3.CH:C(CH_3).CO_2H$	100,06	$0,9641^{76}$	wenig lösl.	löslich	löslich	$64,5^0$	$198,5^0$	triklin
unbekannt[1]) . .	$C_{12}H_{22}O_2$								
unbekannt[1]) . .	$C_{14}H_{26}O_2$								
Hypogaensäure	$C_{15}H_{29}.CO_2H$	254,24		unlöslich	sehr lösl.	löslich	38^0-34^0	$230^{0\ 10}$	Nadeln
Physetoleins.[1])	$C_{16}H_{30}O_2$								
Palmitoleins.[1])	$C_{16}H_{30}O_2$								
Lykopodins.[1])	$C_{16}H_{30}O_2$								
Oleinsäure . .	$C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_7CO_2H$	282,28	$0,8908\ \frac{12}{4}$	unlöslich	∞	∞	14^0	$285,5^{0\ 100}$	Nadeln
Elaidinsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28	$0,8505\ \frac{79}{4}$	unlöslich	löslich	löslich	$51,5^0$	$234^{0\ 152}$	Blättchen in (Alkohol)
Isooleinsäure[1])	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28							
Rapinsäure[1]) . .	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28							
Petroselinins.[1])	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28							
Cheiranthins. .	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28							
Leberthrans.[1]) .	$C_{18}H_{34}O_2$	282,28							
Doeglinsäure[1]).	$C_{19}H_{36}O_2$	296,28							
Jekoleinsäure .	$C_{19}H_{36}O_2$	296,28							
Gadoleinsäure[1])	$C_{20}H_{38}O_2$	310,30							
Erukasäure . .	$C_8H_{17}CH:CH(CH_2)_{11}CO_2H$	338,34	$0,8602\ \frac{55}{4}$		sehr lösl.		30^0-34^0	$281^{0\ 30}$ 179^0	Nadeln (in Alkohol)
Brassidinsäure[1])	$C_{22}H_{42}O_2$	338,34							
Isoerukasäure[1])	$C_{22}H_{42}O_2$	338,34							

3. Säuren der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$. Säuren mit offenen Ketten. Säuren der Linolreihe.

Säure	Formel	Mol.-Gew.	Spezif. Gew.	Wasser	Alkohol	Aether	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Kristallform und Farbe
Linolsäure . . .	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25	$0,9206^{14}$	unlöslich	∞	∞	-18^0	$230^{0\ 10}$ [2])	flüssig
Millett-Oels.[1]) .	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25							
Telfairinsäure[1]) .	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25							
Elaeomargarins.[1]) (Elaeostearins.)	$C_{18}H_{32}O_2$	280,25							

[1]) J. Lewkowitsch, Oils, Fats and Waxes 1, 111 (London 1913). [2]) Siedepunkt in unseren Versuchen gefunden.

II. Physiko-chemische Konstanten verschiedener Alkohole[1]).

1. Einwertige Alkohole von der Formel $C_nH_{2n+1}OH$.

Alkohol	Formel	Mol.-Gewicht	Spezif. Gewicht	Schmelz-Punkt	Siede-Punkt
Methylalkohol . .	CH_3OH	32,03	$0{,}7913^{20}_{4}$	−97,8°	66,78°
Aethylalkohol . .	$C_2H_5 : OH$	46,05	$0{,}78510^{20}_{4}$	−112,3°	78,4°
Propylalkohol . .	C_3H_7OH	60,06	$0{,}80358^{20}_{4}$	—	97,4°
Butylalkohol . . .	C_4H_9OH	74,08	$0{,}8138^{15}_{15}$	—	117,02°
Amylalkohol . . .	$C_5H_{11}OH$	88,10	$0{,}8168^{20}$	—	137,8°
Kaprylalkohol . .					
Heptylalkohol . .	$C_7H_{15}OH$	116,13	$0{,}830^{16}$	−36,5°	175,8°
Oktylalkohol . . .	$C_8H_{17}OH$	130,14	0,8375	—	195,5°
Nonylalkohol . . .	$C_9H_{19}OH$	144,16	$0{,}8346^{10}_{4}$	−5,0°	215,0°

2. Zweiwertige Alkohole

Alkohol	Formel	Mol.-Gewicht	Spezif. Gewicht	Schmelz-Punkt	Siede-Punkt
Aethylenglykol . .	$C_2H_4(OH)_2$	62,05	—	−17,4°	197,37°
Trimethylenglykol[2])	$C_3H_6(OH)_2$	76,06	—	—	216,0°

3. Dreiwertige Alkohole

Alkohol	Formel	Mol.-Gewicht	Spezif. Gewicht	Schmelz-Punkt	Siede-Punkt
Glyzerin	$C_3H_5(OH)_3$	92,06	$1{,}2604^{20}_{4}$	17°	290,0°

4. Andere Alkohole

Alkohol	Formel	Mol.-Gewicht	Spezif. Gewicht	Schmelz-Punkt	Siede-Punkt
Allylalkohol . . .	C_3H_5OH	58,05	$0{,}8491^{25}_{25}$	−129°	96,69°
Benzylalkohol[3]) . .	C_7H_7OH	108,06	—	—	206,0°
Zinnamylalkohol .	C_9H_9OH	134,08	$1{,}0397^{35}_{35}$	33°	257,5°

[1]) Wo nicht anders erwähnt aus van Nostrand's Chemical Annual (New York 1915).

[2]) Aus Richter, Organische Chemie (10. Aufl.), I, 340.

[3]) W. H. Perkin und F. Stanley Kipping, Organic Chemistry 451 (Edinburgh 1911).

Bibliographie.

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung von Publikationen gegeben, in welchen zuerst die in diesem Buche vertretenen Ansichten ausgesprochen wurden.

1. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: On the Physical Chemistry of Emulsions and its Bearing upon Physiological and Pathological Problems. Science **43**, 468 (1916).
2. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: Ueber das Entstehen und Zergehen von Emulsionen. Koll.-Zeitschr. **18**, 129 (1916).
3. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: Fats and Fatty Degeneration (New York 1917).
4. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: Ternary Systems and the Behavior of Protoplasm. Science **48**, 143 (1918).
5. Martin H. Fischer: Further Studies in Colloid Chemistry and Soap. Science **49**, 615 (1919).
6. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: On the Hydration Capacity of Some Pure Soaps. Chemical Engineer **27**, 155 (1919).
7. Martin H. Fischer: Non-Aqueous Lyophilic Soap Colloids. Chemical Engenieer **27**, 184 (1919).
8. Martin H. Fischer and Marian O. Hooker: On the Colloid Chemistry of Potassium Oleate and the „Salting-Out“ of Soaps. Chemical Engineer **27**, 223, 253 (1919).
9. Martin H. Fischer: On the Reaction of Soaps Indicators. Chemical Engineer **27**, 271 (1919).
10. Martin H. Fischer: Colloid Chemistry of Soaps and Proteins. Proceedings American Society of Biological Chemists **5**, 23 (1919).
11. Martin H. Fischer and George D. Laughlin: A Third Model Illustrating Some Phases of Kidney Secretion. Journal of Laboratory and Clinical Medicine **5**, 352 (1920).

AUTOREN-VERZEICHNIS

SACH-REGISTER